Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

Unter Mitwirkung von

E. Adam, P. Aulich, F. Barnstein, O. Böttcher †, A. Bujard, C. Councler †, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, A. Eibner, F. Fischer, F. Frank, H. Freudenberg, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann †, E. Haselhoff, W. Herzberg, D. Holde, W. Klapproth, H. Köhler, Ph. Kreiling, K. B. Lehmann, J. Lewkowitsch, C. J. Lintner, E. O. v. Lippmann, E. Marckwald, J. Meßner, J. Päßler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, O. Schluttig, K. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge, und **Dr. Ernst Berl,**

emer. Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich,

Privatdozent, Chefchemiker der Fabrique de Soie artificielle de Tubize, Belgien.

Dritter Band.

Sechste, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 150 in den Text gedruckten Figuren.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1911.

Vorwort.

Von den Mitarbeitern der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" sind die Herren O. Böttcher, C. Councler und O. Guttmann aus dem Leben geschieden. Es sei diesen Forschern noch im Grabe Dank für ihre treue Mitarbeit gesagt.

Zürich und Tubize im April 1911.

G. Lunge. E. Berl.

Inhaltsverzeichnis.

Künstliche Düngemittel.

Von

Professor Dr. O. Böttcher in Leipzig-Möckern.

A. Allgemeine Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngemittel.

I. Die Stickstoffbestimmung.

a) Gesamtstickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.

Schon lange ist es festgestellt, daß die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungsmethode (Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 366; 1883) bei allen Substanzen, deren Stickstoffgehalt nach der Natronkalkmethode bestimmt werden konnte, vorzügliche Resultate liefert, und es ist daher wohl in allen Laboratorien die Natronkalkmethode durch die Kjeldahlsche verdrängt worden.

Letztere ist von vielen Chemikern so wesentlich umgeändert, verbessert und vereinfacht worden, daß Prof. Stutzer schon früher vorgeschlagen hat, derselben den Namen „Sulfatmethode", im Gegensatz zur Natronkalkmethode, zu geben, da es unmöglich ist, zur genaueren Bezeichnung des jetzigen Verfahrens dem Namen Kjeldahls alle diejenigen hinzuzufügen, welche an der Verbesserung der Methode mitgearbeitet haben. Trotz der mannigfachen Abänderungen ist das Prinzip geblieben, nämlich Umwandlung der gesamten organischen Stickstoffverbindungen in schwefelsaures Ammoniak durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart Sauerstoff abgebender Körper, wonach dann durch Destillation mit Natronlauge das Ammoniak leicht abgeschieden und bestimmt werden kann.

1. In salpetersäurefreien Substanzen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in gewöhnlichen, nicht salpetersäurehaltigen Substanzen empfiehlt sich am besten die Modifikation der Kjeldahlschen Methode von Wilfarth (Chem.-Ztg. 9, 286, 502; 1885), welcher zuerst fand, daß durch Zusatz von Metalloxyden die

Zersetzungsdauer bedeutend abgekürzt wird. Als die geeignetsten Metalle erwiesen sich Kupfer und Quecksilber, und zwar werden mit Vorteil auf 1 g Substanz ca. 0,5 g entwässerter Kupfervitriol oder 0,7 g Quecksilberoxyd oder ca. 1 g metallisches Quecksilber verwandt. E. Salkowski verwendet anstatt Quecksilber einige Kubikzentimeter einer Lösung von Mercuriacetat (5—6 ccm einer 10proz. Lösung). Auch setzt er bei der Analyse trockner Substanzen stets etwas Wasser zu, da dann der Prozeß schneller verlaufen soll; er hält es daher auch für überflüssig, rauchende Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu verwenden. Das Quecksilber wirkt am intensivsten auf die Oxydation, so daß die Zersetzung erheblich weniger Zeit erfordert als beim Zusatz von Kupfersulfat; jedoch muß bei Anwendung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd beim späteren Abdestillieren des Ammoniaks der Natronlauge so viel Schwefelkaliumlösung (ca. 25 ccm einer Lösung von 40 g Kalium sulfuratum im Liter) zugefügt werden, daß die ganze Menge des Quecksilbers als Schwefelquecksilber ausgefällt wird, und die Flüssigkeit schwarz erscheint; auch ist, um das Stoßen zu vermeiden, ein Zusatz von granuliertem Zink erforderlich. — Der Zusatz von Schwefelkalium ist nicht notwendig, wie ich schon vor Jahren festgestellt habe (Landw. Versuchsst. 41, S. 170), wenn man für eine starke Wasserstoffentwicklung sorgt und hierzu vor der Destillation ca. $1^1/_2$ g Zinkstaub (der natürlich stickstofffrei sein muß und wenig Zinkoxyd enthalten soll) in den Destillationskolben bringt. Die Mercurammonverbindungen werden durch den Wasserstoff im status nascendi leicht und vollständig zersetzt, und das Ammoniak geht ebenso schnell über wie bei der Anwendung von Schwefelkalium und Zink. Nachdem ich festgestellt habe, daß in verschiedenen stickstoffreichen, schwer zersetzbaren Substanzen, wie Hornmehl, Fischmehl usw., bei Anwendungen von Quecksilber bedeutend mehr Stickstoff gefunden wird als bei Verwendung von Kupfersulfat, halte ich folgendes Verfahren, nach dem an hiesiger landwirtschaftlicher Versuchsstation seit Jahren gearbeitet wird, für das empfehlenswerteste:

1 g der fein zerkleinerten und zerriebenen Substanz bringt man in ein Kölbchen von böhmischem Glase (von ca. 150 ccm Inhalt), gibt 1 Tropfen Quecksilber (ca. 1 g) und 25 ccm einer Schwefelsäure zu, welche man erhält, indem man in ein Liter konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) 200 g Phosphorsäureanhydrid[1]) einträgt, und erhitzt nun das Kölbchen über dem Drahtnetz anfangs mit kleiner Flamme, später bis zum lebhaften Sieden[2]). Bei Sub-

---

[1]) Das Gemisch ist stets auf Stickstoff zu prüfen.

[2]) Die Aufschließkölbchen stellt man zweckmäßig schief auf das Drahtnetz. damit nicht die untere oft ungleichmäßig starke Fläche derselben erhitzt wird. sondern mehr die gleichmäßig starke Seitenfläche; man hat hierzu verschiedene Apparate konstruiert, welche 15—20 Kölbchen aufnehmen können und so das Aufschließen von 15—20 Proben zu gleicher Zeit gestatten. Das Aufschließen muß in einem gut ziehenden Abzuge und in ammoniakfreier Atmosphäre statt

stanzen, welche bei der Zersetzung stark schäumen, setzt man etwas Paraffin hinzu. Um das lästige Entweichen von Säuredämpfen und ein Verspritzen von Schwefelsäure zu vermeiden, verschließt man das Kölbchen lose mit dem zuerst von Kreusler empfohlenen, aus einer weiten Glasröhre herzustellenden Glasstopfen, welcher in eine lange, nach unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist. Das Kölbchen läßt man so lange auf der Flamme, bis der Inhalt vollständig klar geworden ist. Die Zeit, welche erforderlich ist, um dieses zu erreichen, ist sehr verschieden und hängt von der Beschaffenheit der Substanz ab; oft genügt schon ein $^1/_2$ stündiges Kochen, bei Fleischmehl, Blutmehl usw. gebraucht man dagegen 2—3 Stunden, weshalb man bei allen schwerer zersetzbaren Substanzen der Sicherheit wegen mindestens 3 Stunden kochen soll. Nach dem Erkalten wird der gesamte Inhalt des Kölbchens mit etwa 200 ccm Wasser quantitativ in einen ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben[1]) gespült und das gebildete Ammoniak nach Zusatz von 100 ccm Natronlauge von 32° Bé (stickstoffrei) und 1—1,5 g Zinkstaub abdestilliert[2]) und in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

Bei Substanzen, welche sich schlecht zerkleinern lassen, wägt man, um richtige Durchschnittsproben zu erhalten, 3—5 g ab, kocht mit 50—60 ccm Schwefelsäure und 2—3 g Quecksilber, spült nach dem Erkalten in einen geeichten 300 ccm fassenden Kolben, füllt

---

finden. Sehr empfehlenswert ist es, den ganzen Apparat zum Aufschließen auf eine Bleiplatte mit umgebogenen Rändern zu stellen und diese dick mit Sand zu bestreuen, damit bei etwaigem Springen eines Kölbchens während des Erhitzens die siedende Schwefelsäure in den Sand fließt und mit Ausnahme der Verunreinigung des Brenners keine sonstigen Beschädigungen anrichten kann.

[1]) Vielfach nimmt man das Aufschließen der stickstoffhaltigen Substanzen gleich in größeren Kolben vor, aus denen dann direkt abdestilliert werden kann; das Aufschließen in solchen größeren Kolben (ca. 500 ccm fassend) dauert zwar etwas länger als in den oben angegebenen kleinen Kölbchen und erfordert mehr Gas, erspart aber das Umspülen aus dem Aufschließkölbchen in den Destillationskolben, wobei namentlich auch eine Verlustquelle vermieden wird.

[2]) Die Destillation kann mit oder ohne Kühlung erfolgen; bei letzterer muß das untere Ende des Destillationsrohres in die vorgelegte Schwefelsäure eintauchen. Empfehlenswert ist es, das Ammoniak durch gekühlte Zinnröhren von so engem Lumen (5—6 mm lichter Weite) zu destillieren, daß in denselben durch die aufeinander folgenden Portionen des Destillats eine ununterbrochene Ausspülung stattfindet; das Ende des Kühlrohres wird durch ein Glasrohr mit einem Erlenmeyerschen Kolben (von 3- 400 ccm) verbunden, der mit 20 ccm titrierter Schwefelsäure beschickt und noch mit einer kleinen Will - Varrentrappschen Vorlage versehen ist. Um bei der Destillation ein Übergehen geringer Mengen von Natronhydrat in das Destillationsrohr zu vermeiden, ist es notwendig, daß zwischen dieses und den Destillationskolben wenigstens ein größeres Kugelrohr mit nach unten umgebogenem Rohr eingeschaltet wird. Bei Anwendung von Zinkstaub genügt selbst dieses nicht, vielmehr muß man in solchen Fällen die von Kjeldahl selbst empfohlenen Vorlagen anwenden, welche im hiesigen Laboratorium bereits seit ca. 25 Jahren im Gebrauch sind und zu gleicher Zeit als Fang- und Waschvorrichtung dienen; man muß hierbei die Destillation einmal unterbrechen, damit das sich in den Vorlagen ansammelnde Wasser in den Destillationskolben zurückfließt.

bis zur Marke auf, schüttelt gut um und destilliert 100 ccm mit Natronlauge und Zinkstaub ab.

Die überschüssige Schwefelsäure wird mit verdünnter Natronlauge unter Anwendung von Methylorange oder ca. 2 ccm Kongorot-Lösung als Indikator zurücktitriert und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoffgehalt berechnet.

Zur Herstellung der Kongorot-Lösung schüttelt man 2 g Kongorot mit 500 ccm 50proz. Alkohol, bis alles gelöst ist, und fügt dann 500 ccm Wasser zu.

O. Förster (Chem.-Ztg. 23, 197; 1899) hat Vorlagen empfohlen, welche ein beständiges Zurückfließen des sich ansammelnden Überschusses an Kondensationswasser in den Destillationskolben gestatten, wodurch die sonst notwendige zeitweise Unterbrechung der Destillation vermieden wird. Wenn diese Apparate nicht zu zerbrechlich sind, dürften sie zu empfehlen sein.

Das Aufschließen der stickstoffhaltigen Substanzen mit Schwefelsäure wird ganz erheblich beschleunigt und dadurch ganz wesentlich an Zeit und Gas gespart, wenn man nach J. W. Gunning (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 188; 1899) verfährt und der Schwefelsäure eine größere Menge Kaliumsulfat zusetzt. Dieses Verfahren ist von verschiedenen Autoren (Atterberg, Arnold, Wedemeyer) geprüft und als brauchbar empfohlen worden; auch ich habe mich von der Brauchbarkeit desselben überzeugt und halte eine Mischung von 20 ccm Phosphor-Schwefelsäure mit 1 g Quecksilber und 15 bis 18 g Kaliumsulfat für die beste und am schnellsten wirkende Oxydierungsflüssigkeit. Bei Substanzen, welche nicht schäumen, setzt man das Kaliumsulfat gleich anfangs mit der Schwefelsäure zu, sonst erfolgt der Zusatz am zweckmäßigsten erst nach kurzem Aufkochen und erfolgter Auflösung der Substanz. Beim weiteren Kochen wird die Flüssigkeit meist nach 30 Minuten farblos, und damit ist die Aufschließung beendet; nach 5 bis 10 Minuten langem Stehen kann man mit Wasser verdünnen und den Kölbcheninhalt in den Destillationskolben überspülen, um das Ammoniak wie oben abzudestillieren.

2. In salpetersäurehaltigen Substanzen bzw. Salpeter.

Sehr zu beklagen war es, daß das Kjeldahlsche Verfahren nicht zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in allen stickstoffhaltigen Körpern geeignet war; denn diese Methode war bei solchen Stickstoffverbindungen nicht anwendbar, welche bisher nur nach der Dumasschen Methode untersucht werden konnten, welche also Stickstoff in Form von Nitraten enthielten. Durch verschiedene erschienene Arbeiten ist nun festgestellt worden, daß das Kjeldahlsche Verfahren eine allgemeine Anwendung zuläßt, und dasselbe durch geeignete Abänderungen bei allen stickstoffhaltigen Körpern angewandt werden kann.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in salpeterhaltigen Stoffen empfiehlt sich

α) **Das Jodlbaursche Verfahren** (Landw. Versuchsst. 35, 447; 1888), welches darauf beruht, die betreffenden Substanzen mit einer phenolhaltigen Schwefelsäure aufzuschließen, den Nitratstickstoff in Nitrophenol und dieses durch Amidierung mittels Zinkstaubes in Amidophenol zu verwandeln. Der Stickstoff des Amidophenols wird nach der Sulfatmethode auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Bestimmungen werden nach meinen Erfahrungen am zwekmäßigsten in folgender Weise ausgeführt.

Von den nitrathaltigen trocknen Düngermischungen wägt man 1 g ab und bringt diese Menge quantitativ in einen Aufschließkolben (von böhmischem Glase) von ca. 350 ccm Inhalt; hierauf fügt man unter beständigem Umschütteln und fortwährendem Kühlen in kaltem Wasser allmählich 30 ccm Phenolschwefelsäure[1]) zu und läßt die Mischung $^1/_2$—1 Stunde unter bisweiligem Umschwenken stehen, bis möglichst alles gelöst ist. Nach dieser Zeit setzt man wieder unter kräftigem Umschütteln und starker Kühlung ganz allmählich 2—3 g getrockneten, stickstoffreien Zinkstaub zu, sowie 1 Tropfen (1 g) Quecksilber; wenn man genügend schüttelt und kühlt, so kann man den Zinkstaub hintereinander eintragen, ohne daß man Verluste zu befürchten hat. Nach 1—2 stündigem Stehen bringt man das Aufschließkölbchen auf die Flamme und kocht — anfangs vorsichtig, um ein Überschäumen zu verhüten —, bis der Inhalt klar und farblos geworden ist; hierauf läßt man erkalten, spült mit Wasser in einen Destillationskolben und destilliert das gebildete Ammoniak wie gewöhnlich ab; da zum Aufschließen 30 ccm Phenolschwefelsäure verwandt wurden, muß man bei der Destillation 110 ccm Natronlauge zusetzen.

Sind die zu untersuchenden Substanzen feucht, so mischt bzw. zerreibt man dieselben vor dem Zusatz der Phenolschwefelsäure mit etwas stickstofffreiem Gips, oder man verfährt nach den Angaben Stutzers, d. h. man fügt zu der zu untersuchenden Substanz in dem Aufschließkölbchen 20—25 ccm Wasser, schüttelt um und stellt das Kölbchen in einen auf 100—110° erwärmten Trockenschrank, bis alles Wasser verdunstet ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Kühlen 30 ccm Phenolschwefelsäure zu, ferner nach $^1/_2$- bis 1 stündigem Stehen 2—3 g Zinkstaub und 1 Tropfen Quecksilber und behandelt die Bestimmung weiter, wie oben angegeben.

Auch bei der Untersuchung von Kali- und Natronsalpeter nach dieser Methode verfährt man am besten auf diese Weise, wendet jedoch nur 0,5 g Substanz an. Um eine bessere Durch-

[1]) Die Phenolschwefelsäure enthält in 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol; man stellt sie am vorteilhaftesten in der Weise her, daß man die angegebene Menge Phosphorsäureanhydrid in einem Teile der reinen Schwefelsäure löst, ebenso die verlangte Menge Phenol in dem anderen Teile, und erst nach dem Erkalten beide Lösungen zusammengießt.

schnittsprobe zu erhalten, löst man 10 g Salpeter in 500 ccm Wasser, bringt 25 ccm dieser Lösung in das Aufschließkölbchen und dampft bei 100—110° ein.

β) **Das Förstersche Verfahren** (Chem.-Ztg. **13**, 229; 1889). Da Förster bei einer großen Reihe von Versuchen, welche er nach dem Vorgang anderer mit Phenolschwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von reduzierenden Substanzen, angestellt hatte, stets Verluste von 0,3 bis 0,5 Proz. Stickstoff erlitt, die sich nicht anders erklären ließen als dadurch, daß kleine Mengen von Salpetersäure, welche der Einwirkung der Phenolsulfosäuren entgingen, bei dem darauf folgenden Erhitzen sich verflüchtigten, so suchte er diese Verluste durch Zusatz von Natriumthiosulfat zu vermeiden.

Vom Salpeter, der fein zerrieben werden muß, bringt man 0,5 g, von salpeterhaltigen Mischdüngern 1 g in einen gewöhnlichen Aufschließkolben, oder man löst eine größere Menge Substanz in Wasser und verdampft eine etwa 0,5 g Salpeter entsprechende Menge in dem Aufschließkolben zur Trockne, setzt dann 15 ccm einer am besten 6proz. Phenolsulfonsäure zu und, nachdem der Salpeter durch Schütteln hierin vollkommen gelöst ist, 1—2 g Natriumthiosulfat sowie nach Zersetzung desselben noch 10 ccm reine Schwefelsäure und ca. 1 g Quecksilber. Hierauf kocht man wie gewöhnlich, bis die Flüssigkeit farblos ist, und destilliert das Ammoniak in oben angegebener Weise ab.

Das Natriumthiosulfat darf nicht vor der Phenolsulfonsäure zugegeben werden, weil durch die dann sehr lebhafte Reaktion beträchtliche Verluste an Stickstoff entstehen. Ein Gehalt der Phenolsulfonsäure von mehr als 7 und weniger als 4 Proz. Phenol beeinträchtigt die Resultate. Eine Kühlung wie bei dem Jodlbaurschen Verfahren ist weder bei der Lösung des Nitrates in der Phenolsulfonsäure noch bei dem Zusatz des Natriumthiosulfats erforderlich.

Die Oxydation der organischen Körper ist meist schon nach $1^1/_2$ Stunde beendigt.

Dieses Verfahren liefert sichere Resultate und ist bequemer und daher empfehlenswerter als die umständliche und zeitraubende Jodlbaursche Methode, umsomehr, da diese nur bei genauester und peinlichster Ausführung richtige Zahlen gibt; bei dem letzteren Verfahren bildet sich auch kein schwer lösliches Sulfat, wodurch bei der nachherigen Destillation das Stoßen vermieden wird.

γ) **G. P. Veitsch** (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 1094; 1899) empfiehlt folgende **Modifikation der Gunningschen Methode:** Zu dem im Destillationskolben befindlichen Nitrat setzt man 35—40 ccm Schwefelsäure, die pro Liter 34 g Salicylsäure enthält, läßt das Gemisch bis zur Lösung des Nitrates bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gibt dann 6—7 g fein geriebenes Kaliumsulfat hinzu und erhitzt 15 Minuten über niedriger, dann über voller Flamme, bis die Mischung klar geworden ist. Nach dem Erkalten destilliert man wie gewöhnlich ab.

b) Ammoniakstickstoff.

Der in Form von Ammoniak vorhandene Stickstoff der Ammoniumsalze des Handels und der ammoniakalischen Düngemittel wird durch Destillation mit frisch gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia[1]) (ca. 3 g auf 1 g Ammoniak) bestimmt. Enthält die zu untersuchende Substanz neben dem Ammoniakstickstoff keine leicht zersetzbaren organischen Stickstoffverbindungen, so kann die Destillation auch mit Natronlauge vorgenommen werden.

Man löst 20 g der zu untersuchenden Substanz in einem Liter Wasser, pipettiert von dieser Lösung 25 ccm = $^1/_2$ g Substanz in den Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates, verdünnt mit ca. 150 ccm Wasser und gibt ca. 3 g Magnesia usta zu[2]). Hierauf verbindet man den Kolben schnell mit dem Destillationsrohr, schüttelt um und destilliert ca. 100 ccm ab; das übergehende Ammoniak wird wie gewöhnlich in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und die überschüssige Säure dann mit Natronlauge zurücktitriert.

Der Ammoniakstickstoff kann auch mittels des Knopschen Azotometers volumetrisch bestimmt werden; die Resultate sind bei guter Ausführung sehr zuverlässig. (Siehe Bd. I S. 152 ds. Werkes und den Abschnitt: „Leuchtgas und Ammoniak“ in diesem Bande.)

c) Salpeterstickstoff[3]).

Die alten Methoden zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Glühen mit Kieselsäure usw. sowie durch Reduktion mit Zinkeisenspiralen sind wohl nirgends mehr im Gebrauch, da sie durch folgende Methoden verdrängt worden sind:

α) **Die Schlösing-Grandeau-Wagnersche** (Chem.-Ztg. 8, 37; 1884) **Methode**[4]). In ein Kochfläschchen von 250—300 ccm Inhalt, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn. Das untere, eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Öffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr, geeignet gelegen bis in eine mit ausgekochtem Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Meßröhre, welche zweckmäßig oben mit Glashahn versehen und von oben nach unten in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist.

In das Kochfläschchen bringt man 40 ccm einer Eisenchlorürlösung, welche ca. 200 g Eisen im Liter enthält, und ebensoviel 20proz. Salzsäure.

---

[1]) Verwendet man zum Zurücktitrieren der Schwefelsäure Natronlauge und Kongorot oder Methylorange als Indikator, so werden die Resultate von dem Kohlensäuregehalte der Magnesia usta nicht beeinflußt.

[2]) Sehr bequem und empfehlenswert sind die von Theod. Schuchard-Görlitz hergestellt Magnesiapillen, von denen zwei zur Destillation genügen; eine Pille wiegt ca. 1,5 g.

[3]) Vgl. Bd. I. S. 377 ff.

[4]) Vgl. Bd. I, S. 385 und dieser Bd. S. 125.

Darauf gibt man einige ccm Salzsäure in die Trichterröhre, öffnet den Glashahn, um durch die abfließende Säure die in dem Glasröhrchen befindliche atmosphärische Luft zu verdrängen, schließt den Hahn wieder, bevor der letzte Rest der Salzsäure aus dem Trichter abgeflossen ist, und bringt den Inhalt des Kochfläschens zum Sieden. Sobald alle atmosphärische Luft aus dem Kölbchen verdrängt ist, bringt man eine mit Wasser gefüllte, 100 ccm fassende Meßröhre über das Gasleitungsrohr, gießt darauf 10 ccm einer „Normalsalpeterlösung", welche im Liter genau 33 g reines, salpetersaures Natron enthält, in die Trichterröhre und stellt den Glashahn so, daß die Normallösung langsam in die stets im Sieden zu haltende Eisenlösung tropft. Ist die Normallösung bis auf einen kleinen Rest heruntergetropft, so wird die Trichterröhre zweimal nacheinander mit 20 proz. Salzsäure nachgespült, welche man in gleicher Weise tropfenweise in die siedende Eisenlösung fließen läßt. Wenn kein Stickoxyd mehr entwickelt wird, so ist die Operation beendet. Die Meßröhre wird nun zur Seite gestellt, durch eine neue ersetzt und, ohne daß die Eisenchlorürlösung inzwischen aus dem Kochen gekommen ist, in das Trichterrohr 10 ccm der zu bestimmenden salpetersäurehaltigen Lösung (Salpeter oder salpeterhaltige Mischdünger) gegossen, welche so konzentriert sein muß, daß 50—90 ccm Stickoxydgas entwickelt werden. Ist die Entwickelung zu Ende, was man leicht an der vollständigen Verdichtung der in die Gasleitungsröhre eintretenden Dämpfe erkennt, auch die Trichterröhre wieder zweimal mit Salzsäure nachgespült, so kann man in gleicher Weise noch 6—7 weitere Bestimmungen folgen lassen, ohne die Eisenlösung zu erneuern; zum Schluß führt man noch eine Kontrollbestimmung mit 10 ccm Normal-Salpeterlösung aus. Hierauf öffnet man den Glashahn ganz, um Luft in das Kochfläschchen eintreten zu lassen, entfernt dann die Flamme und beschickt den Apparat mit neuer Eisenlösung für weitere Bestimmungen.

Die mit Stickoxyd gefüllten Meßröhren hat man inzwischen mit untergehaltenem Schälchen, das mit Wasser gefüllt ist, in einen hohen Glaszylinder gebracht, welcher mit Wasser von beliebiger Temperatur gefüllt ist; die Röhren werden durch Messingklammern, die sich auf den Rand des Zylinders legen, festgehalten. Der Zylinder ist mit einem Tubus und Abflußröhrchen versehen, welches zur Ausgleichung des beim Erhitzen der Meßröhren sich erhöhenden Wasserniveaus dient. Haben die in dem Kühlzylinder angesammelten Meßröhren dieselbe Temperatur angenommen, so liest man die Volumina an Stickoxydgas bei Gleichstellung des äußeren und inneren Wasserniveaus ab, worauf dann die Berechnung, ohne daß neue Temperatur- oder Luftdruckmessung nötig ist, sehr leicht vorgenommen werden kann.

Diese Methode ist sehr einfach und empfiehlt sich besonders für solche Fälle, wo man zahlreiche Salpeterbestimmungen hintereinander auszuführen hat; sie erfordert allerdings einiges Geschick des Analytikers.

Berechnung: Hat man Chilisalpeter untersucht, von diesem 33 g auf 1 Liter abgewogen und von der Lösung 10 ccm zur Bestimmung verwandt, so kann man mit Hilfe der Grandeauschen Tabelle aus dem erhaltenen Stickoxydvolumen direkt den prozentischen Stickstoffgehalt des Salpeters ablesen; hat man diese Tabellen nicht zur Hand, so berechnet man den Gehalt in folgender Weise: Haben z. B. 10 ccm der Normalsalpeterlösung 90,0 ccm Stickoxydgas geliefert und 10 ccm des zu untersuchenden Salpeters 86,1 ccm, so enthält der letztere $\frac{86,1 \times 100}{90,0} = 95,67$ Proz. salpetersaures Natron oder $\frac{95,67 \times 14.01}{85.01} =$ 15,77 Proz. Stickstoff.

Von salpeterhaltigen Düngermischungen löst man ebenfalls 33 g in 1 Liter Wasser und verwendet 10, 20 bzw. 30 ccm des Filtrates zur Bestimmung, so daß mindestens 50 ccm Stickoxydgas gewonnen werden.

β) Die Ulschsche Methode[1]. Diese gründet sich darauf, daß durch Erwärmen einer Nitratlösung mit verdünnter Schwefelsäure und sehr fein verteiltem, im Wasserstoffstrome reduzierten Eisen die Salpetersäure außerordentlich schnell und vollständig zu Ammoniak reduziert und als solches bestimmt werden kann.

In einen $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Rundkolben mit flachem Boden bringt man 25 ccm der wäßrigen Nitratlösung, welche höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes enthält — bei Chilisalpeter 8 g : 500, davon 25 ccm —, dann 10 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,35 (erhalten durch Mischen von ungefähr 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure) und endlich 5 g des käuflichen „Ferrum hydrogenio reductum". Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, verschließt man den Kolben mit einem kleinen birnenförmigen Glasgefäß — ähnlich wie die Kreuslerschen Glasstopfen — von etwa 25 ccm Inhalt und füllt dieses mit kaltem Wasser, so daß dasselbe zugleich als Rückflußkühler dient.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, doch nicht zu stürmische Gasentwicklung und steigert die Hitze in dem Maße, als die Reaktion schwächer wird, so daß nach etwa 4 Minuten, vom Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwicklung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen des kondensierten Wassers an der Spitze des aufgesetzten kleinen Rückflußkühlers leicht zu erkennen ist. Nachdem man etwa eine halbe Minute im schwachen Sieden erhalten hat, ist die Reduktion vollständig beendet. Diese erfordert somit kaum 5 Minuten Zeit.

Man verdünnt nun den Kolbeninhalt mit 50 ccm Wasser, übersättigt mit 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,25, destilliert

[1] Chem. Zentralbl. 2, 925, 1890; vgl. die ausführliche Beschreibung Bd. I, S. 379.

das Ammoniak wie gewöhnlich ab und fängt es in titrierter Schwefelsäure auf. Ein Zusatz von Zink vor der Destillation ist ganz überflüssig, ebenso sind die oben angegebenen Vorrichtungen zum Zurückhalten der zerstäubten alkalischen Flüssigkeit unnötig. Da das gesamte Flüssigkeitsvolumen sehr gering ist, so wird das ganze Ammoniak durch etwa 5—7 Minuten dauerndes lebhaftes Kochen ausgetrieben.

Diese Methode empfiehlt sich der Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung wegen sehr und namentlich zu einzelnen Bestimmungen mehr als die vorher beschriebenen; man kann nach derselben eine Salpetersäurebestimmung, ausschließlich der Vorbereitung der Substanz und der Titration des Ammoniaks, in 15—20 Minuten ausführen.

γ) **Die von König angegebene Methode.** (Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl., S. 139.) 5 g Salpeter werden in 1 Liter Wasser gelöst und hiervon 100 ccm = 0.5 g Salpeter oder eine 0,5 g Salpeter entsprechende Menge Salpetersäure in anderen Düngemitteln in einen ca. 500—600 ccm fassenden Kolben gebracht, dazu 18—20 g salpetersäurefreies Kaliumhydroxyd (eine Stange), 75 ccm Spiritus und je 8—10 g Zink- und Eisenstaub sowie einige Körnchen gereinigte Tierkohle, welche das Schäumen verhütet, gegeben. Der Kolben wird alsdann mit einer Peligotschen, etwa 200 ccm fassenden U-förmigen Kugelröhre, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält und in einer mit kaltem Wasser gefüllten Wanne hängt, verbunden. Um ein Überspritzen von Kalilauge zu verhüten, wendet man ein mit einer Kugel versehenes Verbindungsrohr an, welches in der Kugel umgebogen ist.

Man läßt einige (etwa 3—4) Stunden stehen, bis die erste heftige Wasserstoffentwicklung vorüber ist, und destilliert dann mit einer ganz kleinen Flamme, so daß die Destillation ungefähr 2 Stunden dauert. Diese ist beendet, wenn aller Spiritus überdestilliert ist, und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen und den Hals der Vorlage heiß machen.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist es notwendig, diese Vorschrift ganz genau zu befolgen.

Wesentlich schneller ausführbar als dieses Verfahren ist die von mir beschriebene, von E. Raab angegebene

δ) **Zink-Eisen-Methode** (Landw. Versuchsst. **41**, 370, 1892), welche sich wie die Königsche auf folgendes Prinzip gründet: Wird ein salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit erhitzt, in welcher Wasserstoff im Status nascendi in genügender Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen, so daß man aus dessen Menge die der Salpetersäure mit Genauigkeit berechnen kann. Nach verschiedenen Voruntersuchungen habe ich folgendes Verfahren empfohlen: 10 g Salpeter oder salpeterhaltiger Mischdünger werden in 500 ccm Wasser gelöst; von dieser Lösung werden 25 ccm (bei Mischdüngern 50 ccm) entsprechend 0,5 (bzw. 1 g) Substanz in dem ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben des Kjeldahlschen

Apparates mit ca. 120 ccm Wasser, ca. 5 g stickstofffreiem Zinkstaub, ca. 5 g Eisenpulver (Ferrum hydrogenio reductum) und 80 ccm Natronlauge von 32° Bé versetzt und hierauf die Verbindung am Destillationsapparat hergestellt, nachdem vorher 20 ccm titrierte Schwefelsäure vorgelegt worden sind. Nach 1—2 stündigem Stehen und mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destilliert man ca. 100 ccm ab und titriert in bekannter Weise zurück.

Beim Destillieren darf man anfangs nur mit kleiner Flamme erhitzen, damit eine zu heftige Wasserstoffentwicklung, wodurch Natronlauge mit übergerissen werden könnte, vermieden wird. Bei Anwendung der Kjeldahlschen Vorstöße (siehe S. 3) ist übrigens ein Übergehen von Natronlauge so leicht nicht zu befürchten.

Die Methode liefert sowohl bei reinem Salpeter als auch bei den Mischdüngern der verschiedensten Art gleich gute Resultate und empfiehlt sich ihrer Einfachheit und Billigkeit wegen für alle Laboratorien, in denen vielfach Bestimmungen des Salpeterstickstoffs in Salpetern und Salpetermischungen verlangt werden.

Th. T. Schmitt (Chem.-Ztg. 14, I, 410; 1890) bringt in einen 750 ccm fassenden Erlenmeyerkolben 40 ccm Eisessig und 15 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Zinkstaub und Eisenpulver, läßt unter Umschütteln 50 ccm Nitratlösung, entsprechend 0,5 g Substanz, zufließen und schüttelt kräftig um. Die sofort beginnende starke Wasserstoffentwicklung hält ca. 15 Minuten an; nach dieser Zeit wird nochmals die gleiche Menge des Metallgemisches zugegeben und umgeschüttelt. Tritt ein breiiges Erstarren der ganzen Masse ein, so gibt man ca. 30 ccm Wasser zu. Nach 30—40 Minuten ist die Reduktion beendet, und das Ammoniak kann unter Zusatz von Natronlauge abdestilliert werden.

Stutzer (Chem. Zentralbl. 1891, 192) bewirkt die Überführung der Salpetersäure in Ammoniak mittels Aluminiumblech in alkalischer Lösung. Die Reduktion dauert ca. 12 Stunden.

Devarda (Landw. Versuchsst. 42, 130; 1893) gibt ein Verfahren (s. Bd. I, S. 382) an, welches im Prinzip darauf beruht, daß die Salpetersäure in verdünnter Kalilauge mit Hilfe von Aluminium und Zinkpulver in Ammoniak übergeführt wird. 0,5 g Substanz werden in einem Kolben mit ca. 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,3 sowie 2—2,5 g einer Legierung versetzt, die aus 45 Teilen Aluminium, 50 Teilen Kupfer und 5 Teilen Zink besteht. Nachdem der Kolben mit dem Destillierapparat verbunden ist, erwärmt man gelinde und überläßt das Ganze sich selbst; nach einer halben Stunde ist die Reaktion im wesentlichen beendet, und die Destillation des Ammoniaks kann beginnen.

Bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen läßt sich diese Methode nicht verwenden.

Auf die von W. Ackermann (Chem.-Ztg. 21, 690; 1898) und Bohlig (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 498; 1898) beschriebenen Methoden kann hier nur verwiesen werden.

ε) Endlich kann die Salpetersäure auch mit dem **Nitrometer** bestimmt werden, welche Methode bereits Bd. I, S. 156 u. 383 ausführlich beschrieben ist.

II. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure tritt uns in den künstlichen Düngemitteln in vier verschiedenen Formen entgegen, so zwar, daß in dem einen Düngemittel nur eine Form, in anderen zwei und in manchen Fällen sogar drei Formen der Phosphorsäure zu bestimmen sind.

Früher nahm man an, daß die Phosphorsäure als dreibasische Säure von der Zusammensetzung H_3PO_4 nur drei Reihen von Salzen bilde:

$CaH_4(PO_4)_2$ einbasisch phosphorsauren Kalk,
$Ca_2H_2(PO_4)_2$ zweibasisch phosphorsauren Kalk,
$Ca_3(PO_4)_2$ dreibasisch phosphorsauren Kalk.

Hilgenstock und Stutzer (Repert. f. anal. Chem. 6, 425) haben gefunden, daß die Phosphorsäure in dem Thomasmehl in Form von vierbasisch phosphorsaurem Kalk ($Ca_3(PO_4)_2CaO$) vorhanden ist.

Der einbasisch phosphorsaure Kalk ist in Wasser löslich; seine Phosphorsäure wird in den Düngemitteln als wasserlösliche Phosphorsäure bezeichnet und bestimmt.

Die zweibasisch phosphorsauren Salze können in den Düngemitteln, wenn nicht schon ursprünglich vorhanden, durch Wechselwirkung von Eisen- und Tonerdeverbindungen auf einbasisch phosphorsauren Kalk entstehen. Dieser Prozeß wird als das „Zurückgehen“ der Phosphorsäure bezeichnet; man bestimmt bei der Analyse also den zweibasisch phosphorsauren Kalk bzw. die zurückgegangene Phosphorsäure. Der zweibasisch phosphorsaure Kalk ist unlöslich in Wasser, dagegen löst er sich in citronensaurem Ammoniak.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet mit Kalk, Tonerde und Eisenoxyd unlösliche Verbindungen. Diese kommen in den natürlichen Phosphaten (Phosphorit, Apatit, Knochenmehl usw.) vor und werden durch starke Säuren in Lösung gebracht.

Den vierbasisch phosphorsauren Kalk treffen wir nur im Thomasmehl, und diese eigentümliche Verbindungsform bedingt die schnelle Wirkung der Thomasmehle. Verdünnte Citratammonlösung sowie verdünnte Citronensäure lösen fast die ganze Menge der Phosphorsäure des vierbasischen Kalkphosphates ebenso leicht wie gefälltes Dicalciumphosphat. Man konnte sich erst nicht erklären, weshalb die Phosphorsäure der Thomasschlacke, die man als dreibasisch phosphorsauren Kalk wähnte, erheblich wirksamer war als die Phosphorsäure der Phosphorite usw.; diese abweichende Eigenschaft hat nun dadurch ihre Erklärung gefunden, daß die Phosphorsäure

der Thomasmehle in einem bisher für unwahrscheinlich gehaltenem Zustande an Kalk gebunden ist.

Der Wert der aufgeschlossenen Phosphate wird im allgemeinen nach dem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure bestimmt; bei anderen Düngemitteln, wie bei präzipitiertem, phosphorsaurem Kalk, ist der zweibasisch phosphorsaure Kalk, der citratlösliche Kalk, wertbestimmend, bei wieder anderen, wie Phosphoritmehl usw., der dreibasisch phosphorsaure Kalk, beim Thomasmehl der vierbasisch phosphorsaure Kalk — citronensäurelösliche Phosphorsäure —, und endlich enthalten die Superphosphate bei Gegenwart von Eisen und Tonerde und nicht ganz vollständiger Aufschließung sowie andere unvollkommen aufgeschlossene Düngemittel wasserlösliche, citratlösliche und unlösliche Phosphorsäure.

Es ist daher notwendig, für die Bestimmung der verschiedenen Arten von Phosphorsäure besondere analytische Methoden festzustellen.

a) Maßanalytische Bestimmung der unlöslichen bzw. Gesamtphosphorsäure.

Die maßanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure ist veraltet und überhaupt keine Methode von absoluter Genauigkeit; sie liefert aber in allen Fällen, wo Phosphate mit sehr geringem Eisenoxyd- und Tonerdegehalt untersucht werden sollen, für die Fabrikpraxis vielfach genügend genaue Resultate und wird daher für Betriebsanalysen, wo man die Resultate schnell haben muß, noch hier und da angewandt.

5 g der zu untersuchenden Substanz werden in einer Platinschale vollständig eingeäschert und in mäßig konzentrierter Salzsäure gelöst; darauf wird die Lösung in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung versetzt man in einem Erlenmeyerkolben mit Ammoniak in geringem Überschuß und löst den entstandenen Niederschlag wieder durch Zusatz von Essigsäure. Hierauf setzt man noch 10 ccm essigsaures Ammon (100 g Ammon. acetic. puriss. und 100 g Acet. conc. auf 1 Liter) zu und verfährt dann weiter wie bei

b) der maßanalytischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten usw. ist nur bei solchen Präparaten zulässig, welche nicht mehr als 1 Proz. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Tonerde enthalten.

Bei Düngemitteln, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20 Proz. beträgt, versetzt man 200 ccm der wäßrigen Lösung (20 g : 1000 ccm Wasser) mit 50 ccm essigsaurer Ammoniak-

lösung (s. oben), um event. das phosphorsaure Eisen und die phosphorsaure Tonerde abzuscheiden. Nach zweistündigem Stehenlassen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit heißem Wasser aus, glüht, wägt und setzt die Hälfte seines Gewichtes als Phosphorsäure (P_2O_5) in Rechnung. Bei Phosphaten mit erheblich mehr als 20 Proz. wasserlöslicher Phosphorsäure versetzt man 100 ccm des Filtrates nach dem Verdünnen mit 100 ccm destilliertem Wasser mit 50 ccm essigsaurem Ammoniak und verfährt dann wie oben.

Zur Ausführung der Titration bringt man 50 ccm der vom Niederschlage von phosphorsaurem Eisen abfiltrierten, durch das Waschwasser des letzteren natürlich nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Phosphates in einen Erlenmeyerkolben; diese 50 ccm enthalten dann 40 ccm Originallösung und 10 ccm Lösung von essigsaurem Ammon. Man läßt nun aus einer Bürette so lange titrierte Uranlösung[1]) zufließen, bis ein mit Hilfe eines Glasstabes aus der Flüssigkeit herausgehobener, auf einer weißen Porzellanplatte ausgebreiteter Tropfen beim Einfallenlassen eines Tropfens frisch bereiteter gelber Blutlaugensalzlösung (ca. 0,25 g Blutlaugensalz in 20 ccm Wasser gelöst) einen braunen Ring gibt. Nach dem jedesmaligen Zulassen von Uranlösung ist die Flüssigkeit aufzukochen; durch das Aufkochen wird jedoch stets etwas phosphorsaurer Kalk mit dem Uranniederschlage niedergerissen, weshalb stets eine Vortitration gemacht werden muß. Bei der zweiten Titration versetzt man dann 50 ccm der zu untersuchenden Lösung mit so viel Uranlösung, als beim Vorversuch bis zum Eintreten einer schwachen Reaktion nötig war, kocht auf und prüft mit Blutlaugensalz; falls die Reaktion noch nicht eintritt, läßt man noch 0,2 ccm der Uranlösung zu, kocht auf und prüft abermals mit Blutlaugensalzlösung. Diese Operation wiederholt man so oft, bis die beim Zusatz von

---

[1]) Titrierte Uranlösung. Zur Herstellung der Normalkonzentration (1 ccm = 0,005 g P_2O_5) löst man 1000 g reines salpetersaures Uran in 28 200 ccm Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 g essigsaurem Ammon. Die Lösung läßt man mehrere Tage stehen und filtriert dann klar ab. Die Titerstellung derselben erfolgt entweder gegen die Lösung eines 16 Proz. wasserlösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphates oder gegen eine Lösung von reinem Tricalciumphosphat. Zur Herstellung der letzteren digeriert man 5,5 g trockenen, dreibasisch phosphorsauren Kalk mit einer verdünnten Schwefelsäure, welche auf obige Menge 2,85—2,9 SO_3 enthält; nach dem Digerieren wird die Masse in Wasser gelöst, zu einem Liter aufgefüllt, vom abgeschiedenen Gips und etwa unaufgeschlossenen phosphorsauren Kalk nach längerem Stehen abfiltriert und in 50 ccm dieser Lösung die Phosphorsäure gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode bestimmt; oder man löst 5,5 g reinen dreibasisch phosphorsauren Kalk in einer eben ausreichenden Menge Salpetersäure, füllt zu einem Liter auf und bestimmt in 50 ccm die Phosphorsäure. Das Mittel von 4—6 absolut sicheren Bestimmungen wird als Titer der Flüssigkeit festgesetzt. Die Lösung muß stets auf Pyrophosphorsäure geprüft werden. Die Uranlösung wird so eingestellt, daß 1 ccm = 0,005 g P_2O_5 entspricht. Die fertige Lösung wird sorgfältig verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt. Der Titer muß zeitweilig revidiert werden.

Blutlaugensalz erhaltene Färbung genau derjenigen entspricht, bei welcher man den Titer der Uranlösung ursprünglich gestellt hat. Von der Richtigkeit des Resultates muß man sich stets durch mehrere Titrationen überzeugen.

Die Urantitriermethode empfiehlt sich jetzt nur noch bei eisen- und tonerdefreien Phosphaten; ist mehr oder weniger Eisen und Tonerde vorhanden, so bestimmt man die Phosphorsäure fast eben so schnell und sicherer gewichtsanalytisch nach der Citratmethode.

Sigism. Littmann (Chem.-Ztg. 22, 691; 1898) bestimmt die wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten durch Titration mit Natronlauge und Methylorange und nach Zusatz von Natriumcitrat und Phenolphthalein. Schucht (ebenda 32, 1201; 1908) beschreibt eine ähnliche Methode.

c) Gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen bzw. Gesamtphosphorsäure.

1. Molybdänmethode.

Als die zuverlässigste Methode der Bestimmung der Phosphorsäure auf gewichtsanalytischem Wege wurde bisher die Molybdänmethode angesehen, weshalb sie auch bei Schiedsanalysen stets allein anzuwenden war. In den letzten Jahren ist sie jedoch durch die einfachere Citratmethode verdrängt worden, welche nach den Bestimmungen des Verbandes der landw. Versuchsstationen i. D. R. auch bei Schiedsanalysen jetzt allein zulässig ist. Die Molybdänmethode ist von vielen Chemikern bearbeitet worden, so daß verschiedene spezielle Vorschriften dafür empfohlen werden. Da es nicht möglich ist, diese alle besonders hier anzuführen, so sollen im folgenden nur zwei Modifikationen ausführlich beschrieben werden, die vielfach geprüft und leicht ausführbar sind und absolut sichere Resultate liefern.

α) **Wagners Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.** 25 bzw. 50 ccm kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 g P_2O_5 enthalten sind, bringt man in ein Becherglas und versetzt mit so viel konzentrierter Ammonnitratlösung und so viel Molybdänlösung, daß die Gesamtflüssigkeit 15 Proz. Ammonnitrat[1]) enthält und auf 0,1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung kommen. Den Inhalt des Becherglases erhitzt man nun im Wasserbade auf ca. 80—90° C, stellt nach 10 Minuten etwa 1 Stunde zur Seite, filtriert hierauf und wäscht den Niederschlag mit ver-

---

[1]) Durch Zusatz von Ammonnitrat wird an Molybdänlösung gespart; bei Gegenwart von 15% Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst notwendigen Molybdänmenge zum Ausfällen, auch wird unter den oben angegebenen Verhältnissen eine schnellere und genauere Ausfällung des Molybdänniederschlages erreicht.

dünnter Ammonnitratlösung[1]) aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ proz. Ammoniaklösung unter reichlichem Nachwaschen des Filters in das Becherglas gespült, durch Umrühren gelöst und noch so viel $2^1/_2$ proz. Ammoniak zugefügt, daß das ganze Flüssigkeitsvolumen ca. 75 ccm beträgt. Hierauf setzt man auf 0,1 g P_2O_5 10 ccm Magnesiamischung unter beständigem Umrühren tropfenweise[2]) zu, bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte und läßt 2 Stunden stehen. Den Niederschlag filtriert man dann ab, wäscht ihn mit $2^1/_2$ proz. Ammoniak so lange aus, bis die Chlorreaktion verschwunden ist, und trocknet ihn im Trockenschrank. Der getrocknete Niederschlag wird in einen gewogenen Platintiegel gebracht, ebenso das zusammengelegte Filter, dieses bei bedecktem Tiegel verkohlt, der schiefgestellte Tiegel schließlich 10 Minuten in der Flamme eines guten Bunsenbrenners und darauf noch 5 Minuten im Gebläse geglüht; nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen.

Konzentration der Lösungen. 1. Molybdänlösung: 150 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst und in 1 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gegossen.

2. Konzentrierte Ammonnitratlösung: 750 g Ammonnitrat werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

3. Verdünnte Ammonnitratlösung zum Auswaschen: 150 g Ammonnitrat und 10 ccm Salpetersäure werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

4. Magnesiamischung: 55 g krystallisiertes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium werden in 1 Liter $2^1/_2$ proz. Ammoniak gelöst.

Märcker erwärmt mit Molybdänlösung 3 Stunden bei 50° C, wäscht den gelben Niederschlag mit verdünnter Molybdänlösung (1 : 1) aus und löst ihn auf dem Filter in 5 proz. Ammoniak; das Filter wird nicht durchstochen. Schließlich wird mit Salzsäure neutralisiert und mit einer Magnesiamischung gefällt, welche reicher an Ammoniak und Chlorammonium ist. (550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium, 3,5 Liter 24 proz. Ammoniak und 6,5 Liter destilliertes Wasser.)

Fresenius erwärmt mit Molybdänlösung 4—6 Stunden bei 50° C, wäscht mit einer Flüssigkeit aus, welche man durch Vermischen von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und 80 Teilen Wasser erhält, löst den gelben Niederschlag in möglichst wäßrigem Ammoniak, neutralisiert an-

---

[1]) Beim Auswaschen mit angesäuerter Ammonnitratlösung erhält man vollkommen genaue Resultate, denn nach P. Wagners Versuchen lösen 100 ccm Molybdänlösung, ebenso wie 100 ccm Ammonnitratlösung, weniger als 0,1 mg P_2O_5 auf.

[2]) Die Magnesiamischung muß unter allen Umständen allmählich bzw. tropfenweise zugesetzt werden, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisiert hat.

nähernd, setzt wieder 6—8 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,925 zu und nach dem Fällen mit Magnesiamischung noch ca. 20 ccm Ammoniak.

β) **Eine sehr empfehlenswerte Ausführung der Molybdänmethode,** nach welcher seit Jahren an der Versuchsstation Leipzig-Möckern gearbeitet wird, ist folgende:

Man versetzt 25 bzw. 50 ccm der salpetersauren und kieselsäurefreien Phosphatlösung[1]), welche 0,1 bis höchstens 0,3 g Phosphorsäure enthalten kann, in einem Becherglase oder Erlenmeyerschen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit so viel Molybdänlösung, daß auf 0,1 g Phosphorsäure ca. 100 ccm Molybdänlösung kommen, und digeriert das Ganze 4—6 Stunden im Wasserbade bei 60° C. Nach dem Erkalten filtriert man eine kleine Probe der überstehenden Flüssigkeit in ein Reagenzglas, fügt das doppelte Volumen Molybdänlösung hinzu und kocht auf; entsteht hierbei noch ein gelber Niederschlag, so bringt man die Flüssigkeit quantitativ in das Becherglas bzw. Kölbchen zurück, fügt entsprechend mehr Molybdänlösung hinzu und digeriert von neuem einige Zeit. Bleibt das Filtrat beim Erwärmen mit Molybdänlösung klar, oder scheidet sich nur ein weißer Niederschlag von Molybdänsäure aus, so filtriert man nach dem Erkalten die gesamte Flüssigkeit, wäscht den gelben Niederschlag mit verdünnter Molybdänlösung (1 : 3) oder verdünnter Ammonnitratlösung[2]) (siehe S. 16) durch wiederholtes Dekantieren (8—9 mal) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist, bis also eine Probe des Filtrates, mit Ammoniak übersättigt, auf Zusatz von oxalsaurem Ammon sich nicht mehr trübt, oder bis 1 ccm des Waschwassers mit 10 ccm absolutem, mit ein wenig Schwefelsäure angesäuerten Alkohol keine Trübung mehr erzeugt. (Die Filtration sowie das Auswaschen des Niederschlages muß natürlich in ammoniakfreier Atmosphäre erfolgen.) Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wird nun in verdünntem (1 : 3), erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung durch das Filter filtriert und das Becherglas bzw. Kölbchen sowie das Filter mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, quantitativ ausgewaschen. Das Filtrat wird mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern nur ganz allmählich wieder auflöst. Nach vollständiger Abkühlung der Mischung setzt man tropfenweise unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe — ohne die Wände des Glases zu berühren — so viel Chlormagnesiummischung zu, daß auf 0,1 g P_2O_5 10 ccm von letzterer kommen, fügt

---

[1]) Salzsaure Lösungen müssen zur Trockne eingedampft, mit Salpetersäure aufgenommen und filtriert werden; das Filtrat wird dann mit Molybdänlösung gefällt.

[2]) Zum Auswaschen des gelben Niederschlages kann auch verdünnte Salpetersäure (1 proz.) oder eine Flüssigkeit benutzt werden, welche aus 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und 80 Teilen Wasser besteht.

noch $^1/_3$ des Volumens konzentriertes Ammoniak hinzu, so daß das Volumen der gesamten Flüssigkeit ca. 110 ccm beträgt, rührt um und läßt 2 Stunden an einem kühlen Orte stehen.

Alsdann filtriert man durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt [1]), bringt den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia auf das Filter und wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) so lange aus, bis die Chlorreaktion verschwunden ist. Man verascht dann entweder gleich das nasse Filter mit Niederschlag in einem gewogenen Platintiegel oder trocknet erst, bringt dann den Niederschlag in den Tiegel, verascht das getrocknete Filter am Platindraht, fügt die Asche dem Niederschlag hinzu, befeuchtet mit 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure und erhitzt den Platintiegel zuerst sehr gelinde, um ein Verspritzen zu verhüten, dann stärker, und endlich 10 Minuten in stärkster Bunsenflamme oder 5 Minuten im Gebläse bzw. im Rößlerschen Ofen, bis der Niederschlag [2]) weiß ist. (Vgl. über Angriff der Platintiegel Bd. I S. 34 u. 492.) Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Das Glühen muß bis zur Gewichtskonstanz wiederholt werden. Multipliziert man die Menge der gefundenen phosphorsauren Magnesia (nach Abzug der Filterasche) mit 0,6379, so erhält man die Menge der in 25 bzw. 50 ccm Phosphatlösung enthaltenen Phosphorsäure.

Konzentration der Lösungen.

1. Molybdänlösung: 500 g reine Molybdänsäure werden in einem Gemisch von 1 Liter Wasser und 1 Liter Ammoniak (0,91 spez. Gew.) gelöst und diese Lösung wird allmählich in 8 Liter verdünnte Salpetersäure gegossen, hergestellt aus 2 Litern Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 6 Litern Wasser.

2. Magnesiamischung: 550 g krystallisiertes Chlormagnesium und 700 g Chlorammonium werden in Wasser gelöst mit 3500 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,97 versetzt und zu 10 Litern aufgefüllt.

H. Neubauer (Inauguraldissertation, Rostock 1893) hat nachgewiesen, daß bei starkem und längerem Glühen der pyrophosphorsauren Magnesia Verluste durch Verflüchtigung von Phosphorsäure stattfinden, welche durch den mit Magnesia belegten Deckel des Platintiegels zurückgehalten und in dem Deckelbelag nachgewiesen werden kann; er hat daher vorgeschlagen, bei den Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode eine entsprechende Korrektion anzubringen. Die vom Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche ausgeführten gemeinsamen

---

[1]) Den Niederschlag durch einen durchlöcherten, mit Asbestfilter versehenen Goochtiegel zu filtrieren, halte ich nicht für empfehlenswert, da die fein krystallinischen Niederschläge sehr leicht durch das Filter hindurchgehen, und die ganze Operation dann wiederholt werden muß.

[2]) Der Niederschlag wird nach beendetem Glühen und Wägen mit neutraler Silberlösung betupft und darf dann keine Gelbfärbung zeigen.

Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure nach den in den verschiedenen Laboratorien bewährten und ausgebildeten Modifikationen der Molybdänmethode haben jedoch den Beweis geliefert, das es ganz falsch sein würde, ohne weiteres für jede beliebige Ausführung der Molybdänmethode die Neubauerschen Korrektionszahlen zur Anwendung zu bringen. Diese haben nur bei der genauen Ausübung der Neubauerschen Bestimmung, nämlich für das Ausfällen aus einer $2^1/_2$-proz. Ammoniak enthaltenden Lösung, eine Berechtigung; sobald aber, wie solches in den meisten Laboratorien üblich ist, vor dem Ausfällen mit Magnesiamischung genau oder annähernd neutralisiert wird, werden ohne weiteres die richtigen Zahlen erhalten, und die Einführung der Neubauerschen Korrektion würde in diesem Falle zu hohe Resultate ergeben (s. Landw. Versuchsst. 45, 365).

2. Citratmethode.

Die Citratmethode ist eine sogenannte Kompensationsmethode, bei welcher jedoch die Bestimmungen nicht nur unter sich, sondern auch mit der Molybdänmethode äußerst scharf übereinstimmen.

Die Phosphorsäure wird direkt durch Magnesiamischung gefällt, indem durch vorherigen Zusatz von citronensaurem Ammoniak das Mitfallen von Kalk, Eisen und Tonerde usw. möglichst verhindert wird; ein Teil der Basen fällt immer mit, dagegen entzieht sich ein entsprechender Teil der Phosphorsäure der Fällung, so daß ein vollständiger Ausgleich stattfindet, und durchaus zuverlässige Resultate gewonnen werden.

Von den wäßrigen Lösungen der Superphosphate versetzt man 50 ccm = 1 g Substanz mit 50 ccm vorschriftsmäßig bereiteter Citratlösung[1]), von den salz-salpetersauren oder schwefelsauren Lösungen des Knochenmehls, Fischguanos, Thomasmehles usw. 50 ccm = $^1/_2$ g Substanz mit 100 ccm derselben Citratlösung und darauf in allen Fällen sofort mit 25 ccm Magnesiamischung[2]); um die Fällung zu beschleunigen, schüttelt man $^1/_2$ Stunde in einem Schüttelapparat oder rührt $^1/_2$ Stunde mittels eines Rührwerkes und filtriert. Nach den Angaben von Halenke genügt auch ein zweimaliges Herumfahren

---

[1]) Durch den Zusatz von Citratlösung darf sich die Flüssigkeit nicht dauernd trüben, der sich meistens bildende Niederschlag muß beim Umschütteln wieder verschwinden. Sollte dies nicht der Fall sein, so gibt man noch etwas Citratlösung zu, bis der Niederschlag sich löst. Bei Knochenkohlensuperphosphaten erscheinen die Lösungen zuweilen nach dem Zusatz von Citratlösung opalisierend, wodurch jedoch die Resultate nicht beeinträchtigt werden.

Werden die sauren Lösungen der Thomasmehle, Knochenmehle usw. mit Citratlösung versetzt, so findet eine Erwärmung statt, weshalb man erst abkühlen soll, ehe man mit Magnesiamixtur fällt, da sonst leicht zu niedrige Resultate erhalten werden.

[2]) Setzt man die Magnesiamixtur erst lange Zeit nach dem Zugeben der Citratlösung hinzu, so scheidet sich öfter phosphorsaurer Kalk krystallinisch aus.

an der inneren Wand des Becherglases mit einem mit Gummi überzogenen Glasstabe, um die Phosphorsäure nach 10 Minuten langem Stehen vollständig auszufällen. Die Filtration wird am schnellsten durch den Goochtiegel von Platin mit durchlöchertem Boden, welcher mit einer feinen Asbestschicht[1]) bedeckt ist, unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe ausgeführt und kann sofort nach dem Ausschütteln bzw. Ausrühren oder auch nach längerem Stehen vorgenommen werden.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird mittels 5 proz. Ammoniak in den Tiegel gespült und der Niederschlag durch 5—6 maliges Füllen des Tiegels mit 5 proz. Ammoniak ausgewaschen. Der Tiegel wird durch Aufsetzen auf Filtrierpapier von außen trocken gemacht, auf einer erhitzten Eisen- oder Porzellanplatte weiter getrocknet, bis der Niederschlag rissig wird, dann 3—5 Minuten im Rößlerschen Ofen geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Der Tiegel kann dann sofort zur Aufnahme eines anderen Niederschlages benutzt werden, so daß man hintereinander 30 bis 40 Bestimmungen ausführen kann, ohne das Asbestfilter zu erneuern.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. 1903 ist die Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure in allen Düngemitteln (Rohphosphate vorläufig ausgeschlossen), und zwar auch bei Schiedsanalysen, allein zulässig.

Konzentration der Lösungen. 1. Citratlösung: 1100 g reinste Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit 4000 ccm 24 proz. Ammoniak versetzt und auf 10 000 ccm aufgefüllt.

2. Magnesiamischung: 550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium werden in 6500 ccm Wasser und 3500 ccm 24 proz. Ammoniak gelöst.

3. Andere Methoden.

E. A. Grete (Ber. 21, 2762; 1888 und 42, 3106; 1909) in Zürich empfiehlt die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration mittels Molybdänlösung und Leim.

---

[1]) Der Asbest zu den Filtern wird folgendermaßen bereitet:

Bester langfaseriger Asbest (von Bender & Martini, Turin) wird auf einer Glasplatte mit einem Messer fein zerschabt, ca. 10 g der zerschabten Masse werden mit konzentrierter Salzsäure 2 Stunden ausgekocht, die Salzsäure durch ein Drahtnetz abgegossen und durch mehrmaliges Abschlämmen mit destilliertem Wasser in einem großen Becherglase die letzten Reste der Salzsäure sowie die ganz feinen Asbestfäserchen entfernt. Der zurückbleibende Asbest wird dann mit Wasser angeschlämmt, in eine Literflasche gebracht und ist nun zum Gebrauch fertig. Zu einem Filter verwendet man ca 20 ccm der gut durchgeschüttelten Masse, welche in dem Tiegel mittels einer Saugpumpe mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen und mit einem Glaspistill festgestampft wird, so daß der Asbest auf dem Boden des Tiegels gleichmäßig verteilt ist und namentlich an den Rändern des Tiegels gut anliegt; der Tiegel mit Filter wird dann 10 Minuten lang im Rößlerschen Ofen geglüht, nach dem Erkalten gewogen und kann nun zum Filtrieren eines Niederschlages benutzt werden.

P. Neumann (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 303; 1898) empfiehlt die von Hanamann mitgeteilte Bestimmungsmethode als Phosphormolybdänsäureanhydrid.

R. Striegler (Bull. Soc. Scinte diu Buc. 7, 172; 1898) bestimmt die Phosphorsäure auf refraktometrischem Wege. Nach A. Hebebrandt (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 217; 1898) gelingt die volumetrische Phosphorsäurebestimmung durch Titration des vom NH_3 befreiten Magnesiumammoniumphosphates mit Normalsäure und Karminsäure als Indikator.

Alle diese Methoden sind nur wenig oder gar nicht eingeführt, da sie nicht bequemer als die so einfache und zuverlässige Citratmethode sind.

4. Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid.

Woy (Chem.-Ztg. 21, 441; 1897 und 27, 279; 1903) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure, die Verbindung der Phosphorsäure mit der Molybdänsäure zu wägen, welche in salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat bei bestimmter Art des Glühens in ein konstant zusammengesetztes, wohl charakterisiertes Anhydrid übergeht und die Formel $24\,MoO_3 \cdot P_2O_5$ besitzt:

Nötige Reagentien.

1. Ammoniummolybdatlösung: Eine 3 proz. wäßrige Lösung von molybdänsaurem Ammonium. 120 g bestes käufliches Ammoniummolybdat werden mit destilliertem Wasser zu 4 Liter gelöst, ev. filtriert.
2. Ammoniumnitratlösung: 340 g Ammoniumnitrat auf 1 Liter.
3. Salpetersäure, spez. Gew. 1,153, 25 Proz. HNO_3 enthaltend.
4. Waschflüssigkeit, 5 Proz. Ammoniumnitrat und 1 Proz. Salpetersäure. 200 g Ammoniumnitrat und 160 ccm Salpetersäure zu 4 Liter.

Prinzip der Fällung. 0,1 g P_2O_5 braucht zur Bildung des Anhydrids $24\,MoO_3 \cdot P_2O_5$, 2,9856 g Ammoniummolybdat = 100 ccm einer 3 proz. Lösung. 1 mg zu fällender Phosphorsäure braucht 1 ccm Lösung, bei 0,5 g Substanz sind für jedes Prozent 5 ccm Molybdatlösung zu nehmen. Ein Überschuß von 20 ccm Lösung über die theoretisch zur Fällung nötige Menge ist reichlich genug. Bei 0,1 g Phosphorsäure ist 1,16 g Salpetersäure nötig, bis 3,56 g Salpetersäure ist eine Dissoziation nicht zu befürchten. Da zur Umsetzung des Ammoniummolybdates sowie ev. zu sekundären Reaktionen etwas Salpetersäure verbraucht wird, werden 10 ccm Salpetersäure genommen, das Quantum kann für besondere Fälle bis auf 20 ccm erhöht werden, da der stets vorhandene Mindestüberschuß von 20 ccm Molybdatlösung = 0,6 g Molybdat eine Dissoziation verhindert und 30 g Salpetersäureüberschuß paralysiert.

Der Gehalt an Ammoniumnitrats ist auf 5 Proz. zu bemessen. Da die gesamte Flüssigkeitsmenge meist annähernd 200 ccm betragen wird, sind 30 ccm der Ammoniumnitratlösung zu nehmen.

Fällung. In einem Becherglase von 400 ccm Inhalt werden zu der abgemessenen Phosphatlösung 30 ccm Ammoniumnitratlösung und 10 bzw. 20 ccm Salpetersäure, in einer Mensur zusammen abgemessen, hinzugefügt und auf dem Drahtnetz bis zum Blasenwerfen gekocht. Die nötige Molybdänlösung wird ebenfalls bis zum Blasenwerfen erhitzt und tropfenweise durch einen Glastrichter mit eingeschliffenem Hahne in dünnem Strahle unter stetem Umschwenken in die Mitte der heißen Phosphatlösung eingelassen. Das Becherglas wird nach etwa 1 Minute geschwenkt und beiseite gestellt; nach 10—15 Minuten kann filtriert werden. Zur Filtration sind Gooch-Tiegel aus Porzellan zu benutzen, welche in folgender Weise vorbereitet werden: Der von E. Merck in Darmstadt bezogene, eigens für Gooch-Tiegel präparierte Asbest (s. auch S. 20) wird in einem Erlenmeyerkölbchen durch Schütteln mit Wasser aufs feinste zerteilt und der Gooch-Tiegel hiermit soweit gefüllt, daß beim Ansaugen eine gleichmäßig dünne Filtrierschicht erhalten wird, welche bei der ausgezeichneten Filtrierbarkeit des Phosphormolybdänniederschlages nur sehr dünn zu sein braucht. Nach Einsetzen einer Porzellansiebplatte, wie sie zu den Porzellan-Gooch-Tiegeln geliefert wird, sind 2—3 Tiegel voll Wasser durchzusaugen, worauf die Platte entfernt, der Tiegel über einem Pilzbrenner getrocknet und schließlich kurze Zeit in einem Platintiegel geglüht wird.

Die über dem Phosphormolybdat stehende Flüssigkeit wird durch einen gewogenen Gooch-Tiegel unter Druck dekantiert, darauf der Niederschlag mit ca. 50 ccm heißer Waschflüssigkeit aufgerührt, einige Male tüchtig umgeschwenkt und wieder absitzen gelassen; nach etwa fünf Minuten filtriert man wieder ab und löst den Niederschlag in 10 ccm 8 proz. Ammoniak. Darauf setzt man 20 ccm Ammonnitrat, 30 ccm Wasser und 1 ccm Molybdatlösung zu, kocht und fällt mit 20 ccm heißer Salpetersäure nochmals aus. Nach 10 Minuten wird durch den zuerst benutzten Tiegel filtriert, mit Waschflüssigkeit einmal ausgewaschen und zweimal mit Alkohol nachgespült. Der Gooch-Tiegel kommt dann in einen Nickeltiegel von 4,5 cm Höhe und 5 cm oberer Öffnung, auf dessen Boden eine Porzellansiebplatte gelegt ist; man glüht zuerst mit kleiner Flamme, steigert dann die Hitze allmählich, so daß der Tiegel dunkelrotglühend wird. Hierbei vollzieht sich die Umwandlung des ursprünglich gelben Niederschlages in das schwarze Anhydrid in etwa 15 Minuten und ist vollendet, wenn die Oberfläche des Niederschlages nach Durchlaufung verschiedener Färbungen statt glanzlos sammetartig gleichmäßig tiefblauschwarz, aber krystallinisch glänzend erscheint. In dieser Form bleibt der Körper auch bei weiterem gemäßigten Glühen völlig konstant. Ob die Erhitzung zu stark war, erkennt man leicht daran, daß die Oberfläche stellenweise heller, weißlich erscheint; der

Niederschlag hat die Zusammensetzung 24 $MoO_3 . P_2O_5$ und enthält 3,946 Proz. P_2O_5.

Mengenverhältnisse für die einzelnen Düngemittel.

a) Superphosphate: 25 ccm der wäßrigen Lösung (20 g : 1 Liter) + 10 ccm Salpetersäure + 30 ccm Ammoniumnitrat werden zum Blasenwerfen erhitzt und durch kochende 100 ccm 3 proz. Molybdänlösung gefällt, einmal durch Dekantation mit 50 ccm Waschflüssigkeit ausgewaschen, in 10 ccm Ammoniak gelöst, nach Zusatz von 20 ccm Ammoniumnitrat, 30 ccm Wasser, 1 ccm Molybdänlösung kochend durch 20 ccm Salpetersäure gefällt. Filtration nach je 15 Minuten.

b) Thomasmehl. 1. Gesamt-Phosphorsäure: 50 ccm der schwefelsauren Lösung (5 g : 500 ccm) werden durch 24 proz. Ammoniak fast neutralisiert, 20 ccm Salpetersäure, 30 ccm Ammoniumnitrat zugefügt, erhitzt und durch kochende 120 ccm 3 proz. Molybdänlösung gefällt usw. 2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure: 50 ccm der Zitronensäurelösung (5 g : 500 ccm) werden mit 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,153 [25 Proz.]) und 45 ccm Ammoniumnitrat zum Sieden erhitzt und durch 100 ccm 6 proz. kochende Molybdänlösung gefällt usw.

c) Knochenmehl: 50 ccm der sauren Lösung (2 g : 500 ccm) werden mit 24 proz. Ammoniak fast neutralisiert, mit 30 ccm Ammoniumnitrat und 20 ccm Salpetersäure erhitzt, darauf durch kochende 150 ccm 3 proz. Molybdänlösung gefällt usw.

Sehr bequem und schnell ausführbar ist noch die folgende Methode, die auch vom Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. d. R. als vollwertig neben den anderen Methoden anerkannt worden ist:

5. Phosphorsäurebestimmung nach der v. Lorenzschen Methode.

(Landw. Versuchsst. 55, 183—220; 1901.)

Reagenzien.

1. Sulfat-Molybdänreagens. — Man übergießt in einem reichlich 2 Liter fassenden Glaszylinder 100 g reines, trockenes Ammoniumsulfat mit 1 Liter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 bei 15° C und rührt um, bis das Sulfat gelöst ist. Ferner löst man 300 g reinstes, trocknes Ammoniummolybdat in einem Literkolben mit heißem Wasser, füllt bis gegen die Marke auf, mischt, kühlt auf ca. 20° C, füllt zur Marke und gießt die Lösung in dünnem Strahle unter Umrühren zur sulfathaltigen Salpetersäure. Man läßt nun mindestens 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann durch ein säurefestes, dichtes Filter und verwahrt das fertige Reagens wohlverschlossen im Kühlen und Dunkeln.

2. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 bei 15° C.

3. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure. — Man gießt 30 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 zu einem Liter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 bei 15° C. und mischt. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 kann man herstellen durch Vermischen von 357 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,411 und 500 ccm Wasser.

Es genügt vollkommen, wenn die Salpetersäure, in einem kalten Zimmer gemessen, das spezifische Gewicht 1,36—1,37 oder in einem warmen Zimmer 1,35—1,36 zeigt. — Statt 1 Liter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 kann man auch 900 ccm vom spezifischen Gewicht 1,40 und 100 ccm Wasser nehmen.

4. Zweiprozentige wäßrige Lösung von reinem Ammoniumnitrat. Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, ist sie mit wenigen Tropfen reiner Salpetersäure pro Liter anzusäuern.

5. Alkohol von 90—95 Vol.-Proz. Derselbe soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und nicht alkalisch reagieren.

6. Äther. — Derselbe soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, nicht alkalisch reagieren, alkoholfrei und nicht zu wasserhaltig sein; es sollen vielmehr 150 ccm Äther imstande sein, 1 ccm Wasser bei 15° C noch vollständig und klar zu lösen.

Herstellung der Dünger- und Düngermaterialienlösungen, der Bodenlösungen und Abmessung der für die Methode der Äthertrocknung anzuwendenden Volumina dieser Lösungen.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure. a) Superphosphate, (auch Ammoniaksuperphosphate, Kalisuperphosphate usw.). — 20 g zu 1 Liter, wie üblich; für die Phosphorsäurebestimmung nach der Äthertrocknungsmethode werden 10 ccm Superphosphatlösung = 0,2 g Substanz abgemessen.

b) Doppelsuperphosphate. — 10 g zu 1 Liter, wie üblich für die Äthertrocknung 10 ccm Lösung = 0,1 g Substanz.

Superphosphat, Präzipitat usw. — Herstellung des Auszuges nach Petermann usw., wie üblich; für die Äthertrocknung 10 ccm Lösung.

2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure, Thomasschlacke. — Herstellung des Auszuges mit 2 proz. Citronensäure genau nach P. Wagner; für die Äthertrocknung 15 ccm Lösung = 0,15 g Substanz.

3. Geamtphosphorsäure. a) Superphosphat, Thomasschlacke.

α) 5 g mit 35 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von etwas Salpetersäure, oder auch β) 5 g mit 100 ccm Salpetersäure nach Belieben in üblicher Weise aufgeschlossen und auf 500 ccm gebracht; für die Äthertrocknung 15 ccm Lösung = 0,15 g Substanz.

b) Knochenmehl, Spodium, Mineralphosphat, Präzipitat, Doppelsuperphosphat, Guano und alle übrigen bis jetzt noch nicht genannten Dünger und Düngermaterialien, welche mehr als 10 Proz. Phosphorsäure enthalten sollen. α) 5 g mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von etwas Salpetersäure, oder auch β) 5 g mit 100 ccm Salpetersäure nach Belieben in üblicher Weise aufgeschlossen und auf 500 ccm gebracht; für die Äthertrocknung 10 ccm Lösung = 0,1 g Substanz. Es steht garnichts im Wege, die auf die angegebene Art bereiteten Lösungen der unter 4b genannten Substanzen auf 100 ccm zu bringen und dann 20 ccm Lösung = 0,1 g Substanz für die Äthertrocknung zu verwenden.

c) Hornmehl und andere Dünger, welche weniger als 10 Proz. Gesamtphosphorsäure enthalten. — 10 g mit 50 ccm kontrierter Schwefelsäure oder, wenn keine sehr dunkel gefärbten Lösungen zu erwarten sind, mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure oder auch mit 100 ccm Salpetersäure allein in üblicher Weise aufgeschlossen und auf 500 ccm gebracht; für die Äthertrocknung 15 ccm Lösung = 0,3 g Substanz.

d) Ackerböden usw. mit unter 1 Proz. Gesamtphosphorsäure. — 25 g Boden werden mit nicht mehr als 200 ccm Salpetersäure von irgend einer vorgeschriebenen Konzentration wie üblich im Halbliterkolben behandelt, dann ca. 200 ccm Wasser zugegossen, abgekühlt, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure (oder entsprechend verdünnte Schwefelsäure) zugefügt, mit Wasser zur Marke gefüllt usw.; für die Äthertrocknung 50 ccm Lösung = 2,5 g Substanz. Die Methode der Äthertrocknung läßt sich natürlich auch auf die Phosphorsäurebestimmung in Pflanzenaschen und dergl. anwenden.

Ausführung der Phosphorsäurebestimmung in den Düngerlösungen, Bodenlösungen usw. nach der Methode der Äthertrocknung des Ammonium-Phosphormolybdates.

Man mißt das oben vorgeschriebene Volum der Phosphorsäurelösung mit einer entsprechend genauen, nicht zu rasch fließenden Pipette in ein reichlich 200—250 ccm fassendes Becherglas (bei Massenanalysen in einen Erlenmeyerkolben, siehe das Kapitel IV. Massenanalysen). Dieses Volum beträgt 10, 15, 20 oder 50 ccm.

Liegt eine schwefelsaure Aufschließung eines Düngers oder Düngermateriales vor, so wird das abgemessene Volum der Phosphorsäurelösung mit der — schwefelsäurefreien — Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 (siehe Reagenzien) mit Hilfe eines nicht gar zu weiten und ungenauen Meßzylinders auf 50 ccm gebracht, d. h. es werden 40, 35 oder 30 ccm Salpetersäure zugefügt, je nachdem das Volum der Phosphorsäurelösung 10, 15 oder 20 ccm beträgt.

In allen übrigen oben vorgesehenen Fällen (wasserlösliche, citratlösliche, citronensäurelösliche Phosphorsäure, dann Gesamtphosphorsäure aus rein salpetersaurer Aufschließung) wird das abgemessene Volum

der Dünger- oder Düngermateriallösung mit der schwefelsäurehaltigen Salpetersäure (30 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 auf 1000 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20, siehe Reagenzien) auf 50 ccm gebracht.

Bei Bodenlösungen erfolgt überhaupt kein Säurezusatz, da deren Volum ohnehin 50 ccm beträgt. Man erhitzt nun die Phosphorsäurelösung, deren Volum 50 ccm beträgt, über einem Drahtnetze, ohne Benutzung eines Glasstabes, bis die ersten Kochblasen erscheinen, entfernt vom Feuer, schwenkt einige Sekunden lang um, so daß die Wände des Gefäßes nicht überhitzt sind, gießt sofort aus einem annähernd genauen Meßzylinder 50 ccm Sulfat-Molybdänreagens in die Mitte der Lösung und stellt sie bedeckt hin. Sobald sich die Hauptmenge des Niederschlages zu Boden gesetzt hat, längstens aber nach fünf Minuten, rührt man mit einem Glasstabe eine halbe Minute lang heftig um. Nach 2—18 Stunden (bei Bodenlösungen oder überhaupt, wenn weniger als 3 mg P_2O_5 zu erwarten sind, nach 12—18 Stunden) filtriert man durch einen Gooch-Tiegel aus Platin. Derselbe wird nicht mit Asbest beschickt, sondern es wird ein kreisrundes Scheibchen glattes, lufttrocknes, nicht zu dichtes, aber asche- und fettfreies Filtrierpapier auf den glatten Boden des Tiegels gebracht; dasselbe ist so zugeschnitten, daß es die Seitenwand des Tiegels nicht berührt, aber die Sieblöcher des Tiegels hinreichend bedeckt. Man setzt den Tiegel, dessen Gewicht mit Filterscheibchen man kennt, in üblicher Weise auf die mit einer Wasserluftpumpe verbundene und mit einem seitlichen Glashahne versehene Filtervorrichtung, läßt das Scheibchen erst trocken durch die Pumpe anziehen, gießt etwas Wasser darauf und filtriert dann die Molybdänfällung durch den Tiegel. Je kräftiger die Pumpe zieht (600—700 mm Quecksilber und noch mehr), desto besser. Man wächst unverzüglich etwa viermal mit der zweiprozentigen Ammonnitratlösung, indem man Sorge trägt, daß dabei an dem Fällungsglase anhaftende Teilchen des gelben Niederschlages mit Hilfe eines mit einem Gummischlauchstückchen überzogenen Glasstabes in den Tiegel gebracht werden. Man füllt nun sofort den Tiegel einmal voll und zweimal etwa halbvoll mit Alkohol, indem man jedesmal fast ganz absaugen läßt. Dann füllt man ebenso einmal voll und zweimal etwa halbvoll mit Äther; auch hier läßt man nach jedem Aufgusse fast ganz absaugen; man darf aber nicht länger warten, als notwendig ist, weil sonst infolge der aufgehobenen Adhäsion eine geringe Menge des rasch trocknenden Niederschlages in Staubform durch den Tiegel gerissen wird. Man schließt nun den Glashahn des Filtrierkolbens. Nach einigen Sekunden läßt sich der Tiegel leicht abheben; man wischt ihn trocken ab und bringt ihn in einen luftverdünnten Raum, in welchem 100—200 mm Luftdruck herrscht. Diesen Raum stellt man sich leicht aus einem nicht zu kleinen Dosenexsikkator (ohne $CaCl_2$ oder H_2SO_4!) oder dergleichen mit einigen Glashähnen und angeschlossenem Quecksilbermanometer her. Man beläßt den Tiegel darin 30 Minuten und

wägt dann sofort. Das Ammonium-Phosphormolybdat enthält in diesem Zustande 3,295 Proz. P_2O_5, also gibt sein Gewicht, multipliziert mit der Zahl 0,03295, die vorhandene Phosphorsäuremenge an.

Diese Methode liefert sehr gute Resultate und erfordert nicht vielmehr Zeit als die direkte Fällung mit Citratlösung und Magnesiamixtur.

Der Kieselsäuregehalt der Phosphorsäurelösungen hat bei der v. Lorenzschen Methode absolut keinen Einfluß auf das Resultat, wie auch Verfasser angibt. Selbst in sehr kieselsäurereichen Thomasmehlen und sogar in Wolters-Phosphat, in welchem sich die Phosphorsäure nach der Citratmethode gar nicht bestimmen läßt, habe ich richtige Resultate erhalten. Dabei ist es vollkommen gleichgültig, ob die Thomasmehlauszüge erst frisch bereitet sind oder mehrere Tage gestanden haben. Die v. Lorenzsche Methode empfiehlt sich daher ganz besonderes zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehl, da hierbei die Prüfung auf Kieselsäure und die eventuelle Abscheidung der Kieselsäure wegfallen. — Ein nicht zu unterschätzender Vorteil bei der v. Lorenzschen Methode ist der, daß die Platintiegel absolut nicht leiden; anstatt der Platintiegel kann man auch vollständig glasierte Porzellantiegel benutzen, die natürlich noch billiger sind. Eine Modifikation dieser Methode hat Zygmunt Romański (Chem.-Ztg. **33**, 46; 1909) vorgeschlagen, doch scheint mir eine Vereinfachung dadurch nicht erreicht zu sein.

d) Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure“ in Superphosphaten usw.

Über die Bestimmung der sogenannten „zurückgegangenen“ Phosphorsäure in Superphosphaten, der assimilierbaren oder citratlöslichen Phosphorsäure in Präzipitaten, halb aufgeschlossenen Knochenmehlen usw. liegen eine große Anzahl wertvoller Arbeiten vor, ohne daß es bis heute gelungen wäre, eine durchaus zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Form der Phosphorsäure aufzufinden.

Die Bestimmung dieser Phosphorsäure gründet sich auf ihre Löslichkeit in einer sauren oder neutralen Lösung von citronensaurem Ammoniak, in welcher Lösung auch die wasserlösliche Phosphorsäure löslich ist und daher mit bestimmt wird. Das Verhältnis zwischen Substanzmenge und Citratlösung, die Dauer der Digestion sowie die dabei angewendete Temperatur, die Beschaffenheit der Citratlösung, je nach der Art und Weise ihrer Herstellung, das Vorhandensein verschiedener Substanzen (z. B. Gips), der Grad der Zerkleinerung usw. vermögen die Resultate wesentlich zu beeinflussen; einigermaßen übereinstimmende Zahlen können nur erhalten werden, wenn ganz genau nach einem und demselben Verfahren gearbeitet wird.

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure können hier nur folgende beschrieben werden.

1. Die Petermannsche Methode[1]).

Man nimmt von Superphosphaten, die über 20 Proz. Phosphorsäure enthalten, 1 g, von solchen, die 10 bis 20 Proz. Phosphorsäure enthalten, 2 g und von solchen, in denen weniger als 10 Proz. Phosphorsäure enthalten sind, und von den zusammengesetzten Düngemitteln 4 g, zerreibt die Substanz in einer Porzellanreibschale erst trocken, dann mit 20—25 ccm Wasser, dekantiert auf ein Filter und fängt das Filtrat in einem 250 ccm fassenden Kölbchen auf. Man wiederholt diese Operation 3mal, bringt dann alles auf das Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat ungefähr 200 ccm beträgt. Sollte das Filtrat trübe sein, so fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu. Das Filter mit Rückstand bringt man ebenfalls in ein 250 ccm fassendes Kölbchen, fügt 100 ccm citronensaures Ammoniak[2]) hinzu, läßt 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und schüttelt zuweilen um. Hierauf digeriert man 1 Stunde im Wasserbade bei 40° C, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, filtriert, nimmt 50 ccm vom Filtrat und 50 ccm der zuerst erhaltenen wäßrigen Lösung und bestimmt in diesem Gemische nach 10 Minuten langem Kochen mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure die Summe der wasserlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode.

Von Präzipitaten zerreibt man 1 g in einer Reibschale mit 100 ccm citronensaurem Ammoniak, spült in einen 200 ccm-Kolben, läßt auch 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln stehen, digeriert dann 1 Stunde bei 40° C im Wasserbade, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm = 0,5 g mit 20 ccm konz. HNO_3 10 Minuten gekocht, dann mit NH_3 annähernd neutralisiert und die P_2O_5 wie gewöhnlich gefällt.

Diese Methode ist höchst umständlich und langwierig und liefert keine genaueren Resultate als die frühere abgekürzte Methode.

2. Die Wagnersche Methode.

Wagner hat bereits mehrfach (Chem.-Ztg, 19, 37; 1886 und 20, 905; 1887), vorgeschlagen, die „citratlösliche" oder vielmehr die „wirksame" Phosphorsäure in Superphosphaten usw. in anderer

---

[1]) Veröffentlichungen der Station agronomique de l' Etat de Gembloux.

[2]) 500 g Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und nach dem Erkalten die Lösung auf ein spez. Gew. von 1,09 gebracht bei 15° C; zum Schlusse fügt man pro 1 Liter Lösung 50 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,92 hinzu; nach 48 stündigem Stehen wird filtriert. Das spezifische Gewicht der fertigen Lösung ist 1,082—1,083.

Weise zu bestimmen; er führte zunächst mit ausgewaschenem Phosphoritsuperphosphat sowie ausgewaschenem Doppelsuperphosphat, ferner mit reinem Knochenaschesuperphosphat sowie Bicalciumphosphat, Tricalciumphosphat und Phosphoritmehl genaue Versuche mit verschiedenen Kulturpflanzen und verschiedenen Bodenarten während einer Reihe von Jahren aus und stellte so genau den Düngewert der genannten Phosphate im Vergleich zur wasserlöslichen Phosphorsäure fest. Darauf versuchte er eine analytische Methode zur Untersuchung der Phosphoritsuperphosphate zu finden, deren Resultate sich möglichst genau decken sollten mit den Ergebnissen der Düngungsversuche, was ihm auch gelang. Die von ihm empfohlene Methode ist folgende:

5 g Phosphoritsuperphosphat werden mit verdünnter saurer Citratlösung unter Abschlämmen fein gerieben und in eine $^1/_2$-Literflasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, ca. 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei 13—18° C stehen gelassen und filtriert. Im Filtrate wird die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode oder durch direkte Fällung mit Magnesiamischung bestimmt. Das letztere Verfahren ist folgendes: 100 ccm des Filtrates werden mit 50 ccm eines aus gleichen Volumteilen alkalischer Citratlösung und Magnesiamischung bestehenden Gemenges versetzt. Um die Ausscheidung des Niederschlages zu befördern, wird mit einem Glasstabe, dessen unteres Ende mit einem Gummischlauch überzogen ist, einige Minuten gerührt, wobei man die Wandungen des Becherglases mit dem Gummi reibt. Die Mischung bleibt einige Stunden oder auch über Nacht stehen. Der Niederschlag wird dann in bekannter Weise weiter behandelt. Ist eine schnelle Erledigung der Analyse erwünscht, so läßt sich unter Anwendung eines Rühr- oder Schüttelapparates schon in einer Stunde die Abscheidung des Niederschlages bewirken. Die Darstellung der erforderlichen Lösungen geschieht wie folgt:

α) Konzentrierte saure Citratlösung. 150 g Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Der neutralisierten Lösung werden 10 g Citronensäure zugefügt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

β) Verdünnte saure Citratlösung. 1 Volumen konzentrierte saure Citratlösung wird mit 4 Volumen Wasser vermischt.

γ) Alkalische Citratlösung. 200 g Citronensäure werden in so viel Ammoniakflüssigkeit von 20 Proz. gelöst, daß das Volumen der Flüssigkeit 1 Liter beträgt.

δ) 110 g krystallisiertes, reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit von 8 Proz. Ammoniak und 1300 ccm Wasser übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

Auch zur Wertbemessung der im Handel vorkommenden Kalkpräzipitate kann diese Methode verwendet werden; die vom Verf. angeführten Belegzahlen zeigen, daß nach seiner Methode genaue

Zahlen erhalten werden, und daß durch dieselbe sowohl der landwirtschaftliche Wert der Phosphoritsuperphosphate und der aus Phosphoriten dargestellten Doppelsuperphosphate, als auch der der Präzipitate hinreichend genau festgestellt werden kann.

Ich habe in verschiedenen halb aufgeschlossenen oder präparierten Knochenmehlen (Chem.-Ztg. 22, 21; 1898) und Präzipitaten die „citratlösliche" Phosphorsäure oder „wirksame" Phosphorsäure nach der Wagnerschen Vorschrift bestimmt und gefunden, daß die bei der ersteren gefundenen Zahlen sich fast genau mit denen decken, die man nach der alten Hallenser Vorschrift vom Jahre 1881 erhält, wenn man 2,5 g Substanz 1 Stunde bei 40° C digeriert. Bei den Präzipitaten erhält man nach der Wagnerschen Methode durchweg höhere Zahlen als nach den verschiedenen Petermannschen Verfahren, doch wird die erstere vorzuziehen sein, da sie wissenschaftlich begründet ist. Es dürfte sich daher empfehlen, die „citratlösliche" oder „wirksame" Phosphorsäure in allen künstlichen Düngemitteln — mit Ausnahme der Thomasmehle — nach der Wagnerschen Methode zu bestimmen, besonders da sich dieselbe auch noch vereinfachen läßt.

Ich habe gefunden, daß man die verdünnte saure Citratlösung gar nicht 18 Stunden — was einzig störend bei dieser Methode ist — auf die betreffenden Düngemittel einwirken zu lassen braucht, sondern daß es genügt, wenn man die Substanz 30 Minuten in einem Rotierapparat mit verdünnter Citratlösung behandelt; infolgedessen lassen sich die Bestimmungen der „citratlöslichen" Phosphorsäure in viel kürzerer Zeit ausführen, und die Resultate verschiedener Analytiker werden sicherlich auch besser übereinstimmen.

Die Bestimmung der „citratlöslichen" Phosphorsäure in Superphosphaten, Knochenmehlen, Präzipitaten usw. würde demnach folgendermaßen lauten;

5 g Substanz zerreibt man mit verdünnter saurer Citratlösung (siehe oben) unter Abschlämmen fein, spült in eine Stohmannsche Halbliterflasche und füllt mit verdünnter saurer Citratlösung, welche Zimmertemperatur (ca. 17,5° C) haben muß, bis zur Marke auf; hierauf verschließt man die Flasche mit einem Kautschukstopfen und bringt sie 30 Minuten in einen Rotierapparat, der sich 30—40 mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann filtriert[1]) und in 100 ccm des Filtrates — bei Präzipitaten in 50 ccm — die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt.

3. Die Kellnersche Methode.

Neuerdings ist von O. Kellner im Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. d. R. folgende Methode, die ich

---

[1]) Da die Filtrate häufig trübe durch die Filter laufen, besonders bei den Präzipitaten, so empfiehlt es sich, zu den Filtern Filtrierpapier von bester Beschaffenheit zu verwenden, wie solches bei der Analyse der Thomasmehle (S. 36 f.) angewandt wird.

ausprobiert habe, und nach der fast nur die zweibasische Phosphorsäure bestimmt wird, zur Feststellung der „citratlöslichen“ resp. „wirksamen Phosphorsäure“ in Futterkalken (Präzipitaten) vorgeschlagen worden: 2,5 g Substanz werden nach gründlichem Zerreiben mit 250 ccm Petermannscher Citratlösung in einen geräumigen Kolben gespült, $^1/_2$ Stunde in derselben Weise und bei derselben Temperatur (17,5° C) wie die Thomasmehle im Rotierapparate geschüttelt und darauf filtriert. Vom Filtrate werden 50 ccm = 0,5 g mit 20 ccm konz. HNO_3 10 Minuten gekocht und nach dem Abkühlen und Neutralisieren die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt. Die Petermannsche Lösung soll im Liter 173,2 g Citronensäure und 40,75 g Stickstoff in Form von Ammoniak enthalten. Man löst zuerst die Citronensäure, setzt die obige Menge Ammoniakflüssigkeit, deren Stickstoffgehalt durch Titration festgestellt ist, ganz allmählich zu, läßt auf 15° C erkalten und füllt mit Wasser von 15° C auf das herzustellende Volumen auf. Man kontrolliert zuletzt das spezifische Gewicht der Lösung, das bei 15° C 1,082 — 1,083 betragen muß, und den Ammoniakgehalt durch Destillation von 25 ccm mit Magnesia usta.

e) Bestimmung der freien Phosphorsäure.

1. Gewichtsanalytische Methode.

10 g des bei 105—110° C getrockneten Superphosphates usw. werden mit wasserfreiem Äther oder Alkokol angerieben und in einen 500-ccm-Kolben gespült, darauf wird mit Äther resp. Alkohol aufgefüllt, $^1/_2$ Stunde geschüttelt und filtriert. In 50 ccm des Filtrates verdunstet man den Äther resp. Alkohol, nimmt mit Wasser auf und bestimmt darin die Phosphorsäure wie gewöhnlich nach der Citratmethode.

Man kann die Substanz mit Äther bzw. Alkohol auch im Rückflußkühler extrahieren.

2. Titriermethode.

Vom Verein deutscher Dünger-Fabrikanten wird noch folgendes Verfahren angegeben:

Von dem wäßrigen Extrakte der Superphosphate usw. wird ein 1 g Substanz entsprechender Teil in einem Erlenmeyer-Kolben mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt und mit 2—3 Tropfen einer wäßrigen Lösung von Methylorange (reine Qualität 1:1000) versetzt. Man titriert alsdann mit Natronlauge, bis die rote Farbe in gelb übergegangen ist. Bezüglich der Einstellung der Natronlauge ist zu bemerken, daß man zweckmäßig eine Lösung reiner Phosphorsäure von genau ermitteltem Gehalte unter den gleichen Bedingungen wie oben verwendet, d. h. in ungefähr derselben Verdünnung, und die saure Lösung mit der Lauge, nicht umgekehrt, titriert. Der Farben-

umschlag tritt ein, sobald das primäre Salz aus der Phosphorsäure nach folgender Gleichung gebildet ist: $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$.

Empfehlenswert ist ein Übertitrieren der Superphosphatlösung mit Lauge, darauffolgendes Abfiltrieren des Niederschlages und Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses mit Säure in einem aliquoten Teile des Filtrates, damit der Farbenumschlag besser zu erkennen ist. Das Übertitrieren bringt allerdings einen Fehler mit sich, darin begründet, daß Natronlauge durch den Niederschlag gebunden wird, und zwar um so mehr, je mehr man über den durch Methylorange erkennbaren Punkt hinausgeht. Die zum Ausfällen verbrauchte Natronlauge kommt, wenn man den Niederschlag abfiltriert, nicht zur Rücktitration, man verbraucht demnach zum Zurücktitrieren zu wenig Säure und folgert daraus fälschlich einen zu hohen Gehalt an freier Phosphorsäure. Es ist deshalb nötig, eine Korrektur anzubringen. (Bei gleichem Rohmaterial und gleichem Überschuß ein gleicher Faktor.)

f) Bestimmung der „citronensäurelöslichen Phosphorsäure" im Thomasmehl.

Durch Düngungsversuche mit Thomasmehlen verschiedenen Ursprungs, welche von verschiedenen Versuchsstationen, namentlich von Wagner in Darmstadt, ausgeführt wurden, war nachgewiesen worden, daß die alte Grundlage, auf welcher der Handel mit Thomasmehl stattfand, eine unvollkommene war, und daß es daher empfehlenswert erschien, das Thomasmehl nicht mehr ausschließlich nach seinem Gehalte an Gesamtphosphorsäure und Feinmehl zu bewerten, sondern auch den Löslichkeitsgrad zu berücksichtigen. Auf Grund seiner Versuche arbeitete daher Wagner eine analytische Methode (Behandlung der Thomasmehle mit saurer Ammoncitratlösung) aus, welche geeignet war, die relative Löslichkeit der Thomasmehle und damit ihren relativen Wirkungswert zu ermitteln. Die Methode Wagners wurde durch den Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche eingehend geprüft und darauf beschlossen, vom 1. Juli 1895 ab das Thomasmehl auf Grund seines Gehaltes an „citratlöslicher Phosphorsäure" im Handel zu bewerten und von einer Ermittelung des Gesamtgehaltes an Phosphorsäure sowie des Feinmehlgehaltes abzusehen.

Später hat Wagner festgestellt, daß die Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Thomasmehle eine andere geworden war, indem der Gehalt an Kalk und Kieselsäure bzw. der Gehalt an leicht zersetzbarem Kalksilikat vielfach sich vergrößert hat, und daß infolgedessen die Ergebnisse der von ihm vorgeschlagenen Bestimmungsmethode der „citratlöslichen Phosphorsäure" sich nicht mehr deckten mit dem durch Gefäßdüngungsversuche festgestellten relativen Wirkungswerte der Thomasmehle. Er schlug daher vor, anstatt der

Ammoniumcitratlösung eine 2 proz. Citronensäurelösung zum Lösen der Thomasmehlphosphorsäure zu benutzen und die „citronensäurelösliche Phosphorsäure" im Thomasmehl nach folgender Methode (Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalte an löslicher Phosphorsäure) zu bestimmen, weil die nach dieser erhaltenen Resultate eine bessere Übereinstimmung zwischen Löslichkeit und Wirkungswert aufweisen als die bei Verwendung der alten Lösung erhaltenen.

„5 g Thomasmehl bringt man in eine Halbliterflasche, in welche man zuvor 5 ccm Alkohol gegossen hat, und füllt mit verdünnter 2 proz. Citronensäurelösung, deren Temperatur 17,5° C beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in einen Rotierapparat gebracht, der sich 30 bis 40 mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann sofort filtriert."

Im Filtrat wird die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode oder nach der Citratmethode oder nach der v. Lorenzschen oder Naumannschen oder Wagnerschen Methode bestimmt.

1. Die Molybdänmethode.

Diese Methode ist wie folgt auszuführen: 50 ccm des Filtrates werden in ein Becherglas gebracht und mit 80—100 ccm Molybdänlösung versetzt. Hierauf wird die Mischung durch Einstellen in ein Wasserbad auf etwa 65° C erwärmt. Das Becherglas wird dann aus dem Wasserbad genommen, zur Seite gestellt und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird filtriert, der gelbe Niederschlag mit 1 proz. Salpetersäure sorgfältig ausgewaschen und in ca. 100 ccm ungewärmtem 2 proz. Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamischung versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und ca. 2 Stunden zur Seite gestellt.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird dann, falls nicht der Gooch-Tiegel in Anwendung kommt, auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, mit 2 proz. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle (30 bis 40 Minuten) und schließlich noch 2 Minuten im Rößlerschen Ofen geglüht, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Es ist Bedingung, daß der gelbe Niederschlag sich in dem ungewärmten 2 proz. Ammoniak schnell und vollkommen klar löse. Wird die Lösung erst nach längerem Stehen klar, so ist wie folgt zu verfahren. Man fällt die ammoniakalische Lösung mit Magnesiamischung, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, setzt das Becherglas unter den Trichter, wäscht das Filter mit ca. 100 ccm halbprozentiger Salzsäure aus und fügt dem Filtrat unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren 20 ccm einer Mischung aus 1 Tl. Ma-

gnesiamischung und 2 Tln. 20 proz. Ammoniak zu. Die weitere Behandlung ist dann wie oben vorzunehmen. (Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen von Prof. Dr. Paul Wagner usw.)

Müller (Landw. Versuchsst. **47,** 1896) hat eine einfachere Modifikation der Molybdänmethode vorgeschlagen, welche darin besteht, daß der gelbe Molybdänniederschlag einmal mit 1 proz. Salpetersäure durch Dekantieren ausgewaschen, möglichst wenig davon auf das Filter gebracht, mit 2 proz. Ammoniak gelöst und 7 mal nachgewaschen wird. Alsdann werden 50 ccm der gewöhnlichen Citratlösung (S. 20) zugefügt, mit 25 ccm Magnesiamischung versetzt, 10 Minuten im Rührapparat mit Glasstab gerührt oder im Schüttelapparat geschüttelt, durch den Gooch-Tiegel filtriert und wie gewöhnlich getrocknet und geglüht.

2. Die Citratmethode.

In der citronensauren Phosphatlösung kann die Phosphorsäure viel schneller und bequemer durch direkte Fällung mit gewöhnlicher Citratlösung und Magnesiamischung bestimmt werden, da die früheren Angaben Wagners, daß die direkte Ausfällung der Phosphorsäure mit Magnesiamischung zu hohe Zahlen liefere, sobald der Kieselsäuregehalt der Lösung eine gewisse Grenze überschreite, sich nicht bestätigten. Ich fand (Chem.-Ztg. **21,** 168, 783, 993; 1897), daß man die „citronensäurelösliche Phosphorsäure" nach der gewöhnlichen Citratmethode richtig bestimmen kann, und zwar ohne jede Modifikation, nur muß man die Fällung in der frisch bereiteten Lösung vornehmen, nach dem Fällen mit Citratlöung und Magnesiamischung sofort ausschütteln und nach dem Ausschütteln sofort filtrieren. Ich habe daher folgendes einfache Verfahren vorgeschlagen, welches auch von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche geprüft und als Verbandsmethode angenommen worden ist:

50 ccm der nach Wagners Vorschrift frisch bereiteten citronensauren Lösung werden mit 50 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 20) und 25 ccm Magnesiamischung (nach Märcker S. 20) versetzt, hierauf sofort 30 Minuten im Schüttelapparat geschüttelt und möglichst bald durch den Gooch-Tiegel filtriert. Nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak (5 proz.) wird der Niederschlag getrocknet und wie gewöhnlich geglüht usw.

Wagner (Chem.-Ztg. **21,** 905; 1897) hat dann eine Fällung mit citrathaltiger Magnesiamischung (siehe S. 35) vorgeschlagen, worauf der Niederschlag sogleich oder erst nach zwei Stunden abfiltriert werden kann. 50 ccm citronensaure Phosphatlösung werden mit 50 ccm citrathaltiger Magnesiamischung versetzt und 30 Minuten geschüttelt oder gerührt usw.

Darstellung der Lösungen (nach Wagner).

1. Konzentrierte Citronensäurelösung (10 proz.). Genau 1 kg chemisch reine, krystallisierte, unverwitterte Citronensäure wird in Wasser gelöst und die Lösung auf genau 10 Liter verdünnt. Dieser Lösung werden 5 g Salizylsäure beigefügt.

2. Verdünnte Citronensäurelösung (2 proz.). Genau 1 Volumteil konzentrierte Citronensäurelösung (1) wird mit 4 Volumteilen Wasser verdünnt.

3. Molybdänlösung. Die Molybdänlösung kann nach einer der folgenden Vorschriften bereitet werden:

Vorschrift a): 125 g reine Molybdänsäure werden in einen Literkolben gebracht, mit ca. 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Zufügen von ca. 300 ccm 8 proz. Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,19 gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C stehen gelassen und filtriert.

Vorschrift b): 150 g chemisch reines molybdänsaures Ammonium werden in eine Literflasche gebracht und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,19 gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C stehen gelassen und filtriert.

4. Magnesiamischung. 110 g krystallisiertes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proz. NH_3) und 1300 ccm Wasser übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

5. Citrathaltige Magnesiamischung. 200 g Citronensäure werden in 20 proz. Ammoniak gelöst und mit 20 proz. Ammoniak bis zu 1 Liter aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 1 Liter Magnesiamischung gemischt.

Bemerkungen zu der vorstehenden Methode.

1. Es ist selbstverständlich, daß die Citronensäurelösung, mit welcher das Thomasmehl behandelt wird, auf das genaueste den vorgeschriebenen Gehalt, also 20 g chemisch reine, krystallisierte, unverwitterte Citronensäure im Liter aufweisen muß. (Zur Prüfung titriert man 25 ccm mit titrierter Natronlauge und Phenolphtalein.)

2. Die anzuwendende Citronensäurelösung soll möglichst genau von mittlerer Zimmertemperatur (17,5° C) sein. Abweichungen von dieser Temperatur bewirken Fehler. Der Rotierapparat muß daher in einem Zimmer von annähernd gleicher Lufttemperatur aufgestellt sein. Größere Abweichungen der Zimmertemperatur sind dadurch unschädlich zu machen, daß man über die Halbliterflaschen Blechhülsen schiebt, die mit Filz ausgekleidet sind.

3. Beim Übergießen der 5 g Thomasmehl mit 500 ccm Citronensäurelösung bemerkt man mitunter, daß kleine Zusammenballungen des Thomasmehles entstehen, welche der Durchnetzung sich längere Zeit entziehen und am Boden der Flasche festhaften. Wiewohl diese Erscheinung selten auftritt, so ist derselben doch Beachtung zu schenken, und, um einem dadurch entstehenden Fehler für jeden Fall sicher zu entgehen, werden in den Halbliterkolben 5 ccm Alkohol gegossen, ehe das Thomasmehl eingebracht wird. Auch ist es ratsam, nach dem Zufügen eines Teiles der Citronensäure (200 bis 300 ccm) erst einmal umzuschütteln, damit sich am Boden nichts festsetzt.

4. Es hat sich als unstatthaft erwiesen, anstatt des vorgeschriebenen Rotierapparates von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt einen Schüttelapparat zu verwenden. Die Schüttelapparate sind nicht überall von gleicher Konstruktion, und sie arbeiten nicht überall mit gleicher Stärke, so daß die Ergebnisse der Citratanalyse untereinander differieren.

5. Der Rotierapparat hat in der Minute nicht mehr als 40 und nicht weniger als 30 Umdrehungen zu machen, und die Dauer der Operation ist auf genau eine halbe Stunde zu bemessen. Nach Verlauf derselben ist sofort abzufiltrieren, da längeres Stehenbleiben einen Fehler der Analyse nach oben oder unten bewirken kann.

6. Die Filtration muß möglichst beschleunigt werden, und man verwendet zweckmäßig ein so großes Faltenfilter, daß sogleich die ganze Flüssigkeitsmenge nach dem Absetzen des ungelöst gebliebenen Rückstandes auf das Filter gebracht werden kann. Kleine und schlecht funktionierende Filter können infolge zu sehr verzögerter Filtration zu einer Fehlerquelle werden. Filtriert die Flüssigkeit anfangs trübe, so ist sie auf das Filter zurückzugießen, bis ein vollkommen klares Filtrat entsteht. Ein häufiges Zurückgießen und eine hierdurch bedingte längere Dauer des Filtrierens ist unzulässig. Man muß ein Filtrierpapier von bester Beschaffenheit verwenden, wie solches von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt oder von Gerhardt in Bonn für diesen Zweck geliefert wird.

7. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß die zur Herstellung der Molybdänlösung verwendete Molybdänsäure bzw. das molybdänsaure Ammoniak absolut rein sei. Das Ammonium molybdic. purissim. pro analysi von E. Merck in Darmstadt hat sich bisher als tadellos erwiesen.

8. Die Molybdänlösung ist vor ihrer Verwendung mittels Dinatriumphosphatlösung auf ihre Reinheit zu prüfen.

9. Die Mischung aus dem citronensauren Auszug und der Molybdänlösung ist aus dem Wasserbad zu nehmen, wenn sie die vorgeschriebene Temperatur von 65° C erreicht hat. Dehnt man die Digestionsdauer erheblich aus, so kann eine Verunreinigung des Niederschlags mit Kieselsäure entstehen, besonders dann, wenn der citronensaure Auszug nicht im frischen Zustande, sondern

erst nach 6- oder 12stündigem Stehen mit Molybdänlösung versetzt wurde.

10. Eine Verunreinigung des Molybdänniederschlages mit Kieselsäure erkennt man an der langsam erfolgenden Auflösung desselben in Ammoniak und dem Entstehen einer nicht vollkommen klaren oder erst langsam sich klärenden Lösung. Ist dies der Fall, so ist — wie oben angegeben — der Magnesianiederschlag nochmals zu fällen.

11. Der citronensaure Auszug des Thomasmehles verändert sich bei längerem Stehen äußerlich nicht oder nur wenig und hält sich tagelang entweder vollkommen klar oder trübt sich etwas, ohne einen Niederschlag entstehen zu lassen. Trotzdem geht aber eine für die Anwendung der direkten Fällungsmethode bedeutungsvolle Veränderung in ihm vor, die darin besteht, daß die in den Auszug übergegangene Kieselsäure in einen durch Zusatz von Ammoniak bzw. ammoniakalischer Citratlösung fällbaren Zustand übergeht. Die Fällbarkeit der Kieselsäure steigert sich von Stunde zu Stunde. Es ist daher notwendig, den filtrierten Auszug möglichst sofort auszufällen.

Die Fällbarkeit der Kieselsäure wird durch die Wärme erheblich vermehrt; das Ausrühren oder Ausschütteln ist daher in einem kühlen Raume (event. im Wasserbad) vorzunehmen.

Naumann (Landw. Versuchsst. 47, 154; 1896) hat empfohlen, die Phosphorsäure in dem citronensauren Auszuge in folgender Weise zu bestimmen:

100 ccm des Filtrates der Citratlösung werden im Erlenmeyerkolben mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure auf offener Flamme bis auf ca. 20 ccm Flüssigkeit eingedampft, mit 25 ccm konzentrierter, arsenfreier Schwefelsäure zur Abscheidung der Kieselsäure ca. 10 Minuten gekocht und in eine 250 ccm fassende Flasche gespült, filtriert und davon 100 ccm = 0,4 g nach der üblichen Citratmethode ausgefällt. Der Niederschlag wird sehr schön krystallinisch, so daß er sich gut durch den Goochtiegel filtrieren läßt.

Mach und Passon verfahren in ähnlicher Weise:

100 ccm des Filtrates der Thomasmehllösung werden in einen Kjeldahlkolben pipettiert, mit 30 ccm eines Säuregemisches von 20 Raumteilen konzentrierter Salpetersäure und 10 Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure (arsenfrei), ferner mit einem Tropfen Quecksilber versetzt und auf dem Drahtnetz über einem Pilzbrenner bis auf 10 ccm eingekocht. Um das Anbacken von Gips zu verhindern, muß man das Kölbchen zuletzt öfter umschütteln. Nachdem man die Flamme gelöscht hat, setzt man 20 ccm einer 10 proz. Kochsalzlösung hinzu, spült in einen 200 ccm fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein Faltenfilter und versetzt 100 ccm des Filtrates = 0,5 g Substanz mit 100 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 20) und nach dem Erkalten mit 25 ccm Magnesiamischung, schüttelt oder rührt um und filtriert wie sonst durch den Goochtiegel.

Alle diese Methoden sind jetzt verdrängt worden durch die viel schneller ausführbare und ebenso einfache wie zuverlässige direkte Fällungsmethode mit Magnesiamischung nach Böttcher (S. 34), welche nach den Beschlüssen des Verbandes der landw. Versuchsstationen i. D. R. neben der von Lorenzschen, Wagnerschen und Naumannschen Methode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl zulässig ist.

Es sollen nur Thomasphosphatmehle, nicht aber Knochenmehle oder andere phosphorsäurehaltige Düngemittel nach der obigen von Wagner lediglich für die Untersuchung von Thomasphosphatmehlen ausgearbeiteten, vom Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. angenommenen Methode untersucht werden (Landw. Versuchsst. 50, 191; 1898).

III. Die Bestimmung des Kalis[1]).

a) Ausführliche Methode.

In Lösungen von Düngemitteln, welche Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten, müssen zur Bestimmung des Kalis diese Säuren ausgefällt werden; eine Abscheidung der alkalischen Erden ist nicht erforderlich, weil das Platinchlorid mit Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbaryum und Chlorstrontium Doppelsalze bildet, von denen nur das Kaliumplatinchlorid in Alkohol unlöslich ist.

Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der durch 1 mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. 100 ccm des Filtrates bringt man in einem 500 ccm fassenden Kolben, nachdem man 5—10 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser zugesetzt hat, zum Kochen, setzt zum Ausfällen der Schwefelsäure so viel kalifreies Chlorbaryum zu, als noch auf Zusatz desselben ein Niederschlag entsteht, kocht noch einige Zeit weiter, kühlt dann ab, füllt bis zur Marke auf und filtriert. 250 ccm dieses Filtrates bringt man wiederum in einen 500 ccm fassenden Kolben, erhitzt — versetzt bei viel vorhandener Phosphorsäure mit Eisenchlorid —, macht ammoniakalisch, fügt Ammoncarbonatlösung im Überschuß zu, läßt erkalten und filtriert nach dem Auffüllen durch ein trocknes Faltenfilter[2]). Von dem Filtrate dampft man 250 ccm, entsprechend 0,5 g Substanz, in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand bei aufgelegtem Drahtnetz zuerst gelinde — um ein Verspritzen zu vermeiden —, sodann stärker über einem Pilzbrenner,

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 630 ff.

[2]) Die Fällung mit Chlorbaryum und dann mit kohlensaurem Ammoniak kann man auch in einem Kolben vornehmen, man spart dadurch ein nochmaliges Filtrieren.

zuletzt bis zur schwachen Rotglut, um die Ammonsalze vollständig zu verjagen. Den Rückstand in der Schale nimmt man, nachdem sein Gewicht festgestellt, mit wenig heißem Wasser auf, filtriert durch ein kleines Filter in eine Porzellanschale, wäscht Filter und Platinschale mit heißem Wasser vollständig aus, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen reiner Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Hierauf setzt man 2—3 ccm Wasser und auf je 1 g Salzrückstand in der Platinschale 3 1/2 ccm Platinchloridlösung (1 : 20) zu, dampft auf dem Wasserbade in ammoniakfreier Atmosphäre bis zur Sirupkonsistenz ein, verreibt nach dem Erkalten den Rückstand mit wenig 80 proz. Alkohol, setzt weitere 50—60 ccm Alkohol von gleicher Stärke zu und rührt um. Nach 2—3 stündigem Stehen filtriert man durch ein gewogenes Filter[1]), wäscht mit 80 proz. Alkohol aus und trocknet 2—3 Stunden bei 110—120° C.

Wenn man das erhaltene Gewicht des Kaliumplatinchloridniederschlages mit 0,1931 multipliziert, so erhält man die Menge des vorhandenen Kalis (K_2O) in Grammen und kann daraus die Prozentzahl berechnen.

b) Abgekürzte Methode.

In den Staßfurter Kalisalzen, Kainit, Chlorkaliumsalz usw., kann das Kali auch nach der abgekürzten Methode (Fresenius Bd. II, S. 202) bestimmt werden; jedoch werden nach dieser Modifikation nur dann brauchbare Zahlen erhalten, wenn man den auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit heißem Wasser löst und das getrocknete Filter zurückwägt, da der Niederschlag von K_2PtCl_6 gewisse Mengen von Verunreinigungen enthält, welche das Ergebnis zu hoch ausfallen lassen. Vorzüglich eignet sich für diesen Zweck ein nach Gooch beschickter Porzellantiegel, in dem man den ersten Niederschlag von Kaliumplatinchlorid sammelt, auswäscht, trocknet und wägt, sodann das Kaliumplatinchlorid durch heißes Wasser auflöst, auswäscht und die Verunreinigungen nach dem Trocknen im Goochtiegel zurückwägt.

250 ccm der wäßrigen Lösung des Kalisalzes (S. 38) werden in einem 500 ccm fassenden Kolben nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure mit kalifreier Chlorbaryumlösung unter Vermeidung eines größeren Überschusses[2]) gekocht, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm (= 0,5 g Substanz) in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand in ca. 10 bis 15 ccm Wasser wieder gelöst, sodann mit 10 ccm Platinchlorid (1 : 20) versetzt und bis fast zur Trockne (Sirupkonsistenz) ein-

[1]) Mehr als Papierfilter empfehlen sich Asbestfiltrier Röhrchen oder durchlöcherte Porzellantiegel — Goochtiegel —, die mit Asbestfilter versehen sind; vgl. Bd. I, S. 30 und dieser Bd. S. 20.

[2]) Ein erheblicher Überschuß an Chlorbaryum ist durchaus zu vermeiden; man gibt zu der siedenden Lösung so viel Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt (1 : 10), bis auf weiteren Zusatz davon nur noch eine schwache Trübung

gedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit wenig 80 proz. Alkohol aufgenommen, mit dem Pistill fein zerrieben, mit weiteren ca. 50 bis 60 ccm 80 proz. Alkohols versetzt und 2—3 Stunden stehen gelassen; sodann wird durch den Goochtiegel filtriert, mit 80 proz. Alkohol ausgewaschen und der Rückstand bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Wägen wird das Kaliumplatinchlorid in heißem Wasser gelöst und das Filter zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, wieder getrocknet und der Tiegel mit Filter zurückgewogen.

c) Methode von Vogel und Häffke.

(Landw. Versuchsst. 47, 97; 1896.)

50 ccm der wäßrigen Kalilösung (= 1 g Substanz) werden in einer Platinschale durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak annähernd neutralisiert und zur Ausscheidung der alkalischen Erden und der Magnesia mit 20 ccm neutralem kohlensauren Ammon — sogen. Schaffgotschscher Lösung — versetzt. Nach 12 stündigem Stehen wird der Niederschlag durch ein kleines Filter filtriert, Schale und Niederschlag werden mit 10—15 ccm des Fällungsmittels ausgewaschen und das Filtrat anfangs in einer bedekten Platinschale zur Trockne eingedampft. Aus dem Abdampfrückstand werden die Ammonsalze durch Glühen vertrieben, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und durch ein kleines Filter in eine gut glasierte, glatte Porzellanschale zum Eindampfen mit Platinchlorwasserstoffsäure filtriert. Das Eindampfen ist nach Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure und hinreichend H_2PtCl_6 auf einem eben im Sieden zu erhaltenden Wasserbade so weit fortzusetzen, bis die zähe flüssige Masse beim Erkalten erstarrt und nicht mehr nach Salzsäure riecht. Nach dem völligen Erkalten wird der Abdampfrückstand mit 20—25 ccm eines Gemisches aus 2 Teilen absoluten Alkohols und 1 Teil Äther versetzt, mit Hilfe eines kleinen Achatpistills werden die Krystalle fein zerrieben und nach 15 Minuten langem Stehen filtriert. Die Filtration geschieht durch einen mit Asbestfilter beschickten Porzellantiegel nach Gooch (S. 20); der Niederschlag wird mit Äther-Alkohol ausgewaschen, getrocknet und das Kaliumplatinchlorid im Wasserstoffstrom reduziert. Nachdem man im Wasserstoffstrom hat erkalten

---

entsteht, kocht dann nochmals auf, läßt klar absetzen und prüft, ob durch Zufügen eines Tropfens Chlorbaryumlösung noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies der Fall, so gibt man noch wenig Chlorbaryumlösung zu, kocht auf, läßt absetzen und prüft von neuem; in der abgesetzten klaren Flüssigkeit kann man mit ziemlicher Schärfe erkennen, wann alle Schwefelsäure ausgefällt ist. Erhält man durch Zufügen von Chlorbaryumlösung keine Trübung mehr, so setzt man einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu und beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht. Durch abwechselnden Zusatz von Schwefelsäure und Chlorbaryum wird man es bald erreichen, daß weder durch Schwefelsäure noch durch Chlorbaryum ein Niederschlag erzeugt wird; die Operation ist dann beendet.

lassen, wäscht man das Filter mit heißem Wasser aus, um das Platin von dem schwefelsauren Natron und Chlorkalium zu befreien, glüht das Platin auf dem Asbestfilter und wägt nach dem Erkalten.

Diese Methode empfiehlt sich besonders zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen, wie Heu, Stroh, Stallmist, Poudrette usw., weil man die Veraschung umgehen und zur Bestimmung des Kalis gleich die bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erhaltene schwefelsaure Lösung verwenden kann. 50 ccm dieser Lösung werden in einem 200 ccm fassenden Kolben zunächst mit Ammoniak annähernd neutralisiert, darauf mit 25 ccm Schaffgotschscher Lösung versetzt und wie oben weiter behandelt.

d) Überchlorsäure-Methode.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. ist zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen neben der Platinchloridmethode auch die Überchlorsäure-Methode zulässig, die nach folgender Vorschrift auszuführen ist: Von der in üblicher Weise hergestellten wäßrigen Lösung des Kalisalzes, aus der mittels Chlorbaryum die Schwefelsäure entfernt ist, werden 100 ccm (= $^1/_2$ g der angewandten Substanz; bei hochprozentigen Kalisalzen ist $^1/_4$ g anzuwenden) in einer flachen Glasschale auf etwa 20 ccm eingedampft, sodann warm mit 5 ccm (erforderlich ist die $1^1/_2$—$1^3/_4$fache Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure, also bei größerem Überschuß an Baryumchlorid etwas mehr als 5 ccm, etwa 10 ccm) einer 20 proz. Überchlorsäure (spez. Gew. 1,125, zu beziehen vom Salzbergwerk Neustaßfurt bei Löderburg) tropfenweise versetzt und auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist, und weiße Nebel von Überchlorsäure entweichen. Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 15 ccm 96 proz. Alkohols übergossen und sorgfältig sehr fein verrieben. Nach kurzem Absetzenlassen wird die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch einen Goochtiegel von Porzellan oder Neubauertiegel filtriert. Sodann wird der Rückstand noch zweimal mit 96 proz. Alkohol, der 0,2 Proz. Überchlorsäure enthält, zerrieben, dekantiert, und endlich wird das Perchlorat in den Tiegel gebracht und mit überchlorsäurehaltigem (0,2 Proz.) Alkohol ausgewaschen. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure den Niederschlag mit möglichst wenig 96 proz. Alkohol ab (das gesamte Filtrat soll etwa 75 ccm betragen) und trocknet ihn bei 120—130° C $^1/_2$ Stunde lang.

Bei der Untersuchung kalihaltiger Superphosphate und Ammoniaksuperphosphate ist, genau wie bei der Platinmethode, vorher die Phosphorsäure und das Ammoniak zu entfernen, worauf die Be-

stimmung des Kalis ebenfalls nach der Überchlorsäure-Methode erfolgen kann. (Beschlüsse der XIX. Hauptversammlung des Verb. d. landw. Versuchsst. i. D. R. zu Cassel 1903.)

IV. Die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

In den Rohphosphaten ist die Bestimmung des Eisenoxyd- und Tonerdegehaltes von großer Wichtigkeit und bei der Superphosphatfabrikation unbedingt notwendig, weil man durch dieselbe feststellen kann, wieviel Phosphorsäure nach dem Aufschließen der Phosphate wieder zurückgehen, d. h. in Wasser unlöslich bzw. citratlöslich werden kann. Von den vielen Methoden, welche in den letzten Jahren vorgeschlagen worden sind, hat der Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche das Glasersche Verfahren (Landw. Versuchsst. 38, 305) für maßgebend erklärt.

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und in etwa 12,5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm des Filtrates = 1 g Substanz werden in einem $^1/_4$-Literkolben mit 25 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 und nach 5 Minuten langem Stehen und mehrmaligem Umschütteln mit etwa 100 ccm Alkohol (95 proz.) versetzt. Darauf kühlt man ab, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, füllt nochmals mit Alkohol zur Marke auf, da eine starke Kontraktion stattfindet, und schüttelt von neuem um. Nach halbstündigem Stehen wird filtriert; 100 ccm des Filtrates dampft man in einer Platinschale ein, bis der Alkohol verjagt ist, versetzt die alkoholfreie Lösung in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens. Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Nach dem Erkalten filtriert man ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt als phosphorsaures Eisenoxyd plus phosphorsaure Tonerde. Die Hälfte des ermittelten Gewichtes nimmt man als aus $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bestehend an.

Die vielfach empfohlene Crisposche Methode ist sehr kompliziert und zeitraubend und durchaus nicht einwandsfrei.

Da es in vielen Fällen wichtig ist, den Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde gesondert kennen zu lernen, besonders um den Einfluß beider Bestandteile bei der Fabrikation für sich studieren zu können, so hat von Grueber (Landw. Versuchsst. 49, 58) folgendes Verfahren zur Prüfung empfohlen.

10 g Rohphosphat oder Superphosphat werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure in einer Porzellanschale gelöst und zur Trockne gebracht. Nachdem mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen ist, wird der

Schaleninhalt in einen 500 ccm fassenden Kolben gespült, zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Phosphorsäure, des Eisens und der Tonerde.

a) Tonerde. 50 ccm (= 1 g Substanz) der salzsauren Lösung werden in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 20 proz. NaOH-Lösung annähernd neutralisiert und sodann 30 ccm derselben 20 proz. NaOH-Lösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und unter öfterem Umschütteln etwa 10 Minuten an einem warmen Orte stehen gelassen; nach dem Erkalten wird sodann aufgefüllt, gut gemischt und durch ein Falterfilter filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm = 0,5 g Substanz mit Salzsäure annähernd neutralisiert, sodann mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt und zum Sieden erhitzt. Die hierbei ausgefällte phosphorsaure Tonerde wird abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge ($Al_2O_3 . P_2O_5$) $AlPO_4$, mit 41,8 multipliziert, gibt die Al_2O_3 in Prozenten an.

b) Eisenoxyd. 100 ccm des Filtrats (= 2 g Substanz) werden in einem 250 ccm fassenden Kolben mit Zink unter Zusatz von Schwefelsäure reduziert, sodann zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

In einem größeren Becherglase, in welchem bereits eine Mischung von 200 ccm Wasser mit 50 ccm einer 20 proz. Schwefelsäure enthalten ist, werden darauf 50 ccm dieser reduzierten Eisenlösung mit Permanganatlösung, die $^1/_2$ oder $^1/_{10}$ normal oder empirisch auf metallisches Eisen eingestellt sein kann, austitriert, dann sofort zu dieser eben austitrierten Flüssigkeit wiederum 50 ccm Eisenlösung hinzugegeben und titriert, ebenso noch ein drittes und, wenn nötig, viertes Mal; gewöhnlich stimmt schon die dritte Titration genau mit der zweiten überein, und diese Zahl ist dann maßgebend; durch entsprechende Rechnung wird dann der Eisengehalt leicht gefunden.

Wird diese von Fresenius schon angegebene Teilung der Titration in mehrere Teile befolgt, so gibt die Titration des Eisens auch in salzsaurer Lösung völlig genaue Resultate.

Gute Resultate erhält man auch nach dem Verfahren von M. Hauffe (Chem.-Ztg. 21, 894; 1897), welches in allen Fällen, auch zur Bestimmung geringer Eisenmengen in Phosphaten und Superphosphaten, angewendet werden kann, und dem von F. Lichtschlag (Chem.-Ztg. 21, 264; 1897), welcher die Gesamttonerde und das Gesamteisen getrennt betimmt; nach der letzteren Methode kann die Menge der Sesquioxyde getrennt auch beim Vorhandensein schwerlöslicher Tonerdesilikate und Pyrite in kürzester Zeit festgestellt werden; auch das Stutzersche Verfahren (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 615; 1890) wird noch vielfach angewendet.

Nach dem Beschluß des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin 1903 soll die Bestimmung von Eisen und Tonerde nach der Methode von Eugen Glaser unter der Berücksichtigung der Verbesserungen von R. Jones (Zeitschr. f. angew.

Chem. 4, 3; 1891, u. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 743; 1891) oder, sofern es sich um die Bestimmung der Tonerde handelt, nach Henri Lasne (Bull. soc. chim. 1896, 146 u. 237, und Chem.-Ztg. 20, 47 u. 65; 1896) erfolgen.

V. Die Bestimmung des Fluors.

(Siehe auch Bd. II, S. 69.)

Die Bestimmung des Fluors in Mineralien gehört zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie, namentlich bei Gegenwart von Kohlensäure, Chlor und organischer Substanz; nach von Grueber (Methode zur Untersuchung der Kunstdüngem. 1898, II) geschieht sie am sichersten nach der von M. Hauffe etwas modifizierten Methode von H. Offermann (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 615; 1890), welche sich gründet auf die Umwandlung des vorhandenen Fluors in Fluorsilicium, Zerlegen desselben durch Wasser und Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilösung.

Um genaue Resultate zu erhalten, muß die zu untersuchende Substanz wasserfrei gemacht werden; Rohphosphate werden bei 150 bis 170° C getrocknet oder schwach geglüht; bei Superphosphaten fügt man zu der abgewogenen, in einem Platinschälchen befindlichen Substanzmenge so viel Kalkmilch, bis eine deutliche alkalische Reaktion eingetreten ist, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade, trocknet und glüht schwach. Nach dem Erkalten wird der Rückstand verrieben, mittels eines trocknen Trichters in den Zersetzungskolben gebracht und Trichter und Schale wiederholt mit feingeriebenem, geglühten Quarzpulver trocken nachgespült.

Die zu verwendende Schwefelsäure muß möglichst reines Monohydrat sein; alle zur Verwendung kommenden Teile des Apparates müssen absolut trocken sein, und Glasrohr muß an Glasrohr stoßen. Der Apparat (Fig. 1) ist der folgende: Ein Gasometer *A* führt Luft zur Waschflasche *B*, in welcher sich eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat befindet, von hier geht die Luft durch Waschflasche *C*, welche konzentrierte Schwefelsäure enthält; die folgende Absorptionsflasche *D* enthält gekörnten Natronkalk, und Absorptionsflasche *E* ist mit geschmolzenem Chlorcalcium in Stückchen gefüllt. Alle diese Apparate müssen reichlich groß genommen werden, damit sie für mehrere Fluorbestimmungen ausreichen, ohne frisch gefüllt zu werden. Der Kolben *F* (300—400 ccm fassend) dient zur Zersetzung des Fluorminerals; er ist mit einem dreimal durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem sich ein Scheidetrichter mit langem Glasrohre und zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren befinden. Durch die längere Röhre tritt der trockene Luftstrom ein, durch die kürzere entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium. Der Kolben *G*, welcher nicht mit dem Apparate verbunden ist, enthält ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure, wie späterhin in den Kolben *F* gelassen

wird, und in demselben befindet sich ein Thermometer; dieser Kolben ist lediglich zur Bestimmung und Innehaltung der geeigneten Zersetzungstemperatur aufgestellt.

Beide Kolben *F* und *G* stehen auf einer mit Drahtnetz überzogenen Eisenplatte so, daß die Erhitzung beider gleichmäßig erfolgt; das U-förmige, leere, trockene Rohr *H* ist einerseits mit der Zersetzungsflasche *F* verbunden, anderseits mit dem Rohr *I*, welches mit frisch geschmolzenem, nicht alkalisch reagierendem, Chlorcalcium gefüllt ist. Das Rohr *K* enthält entwässerten Kupfervitriol-Bimsstein, und in dem Becherglas *M* befindet sich etwas Quecksilber. Es empfiehlt sich, als Rohr *L* eine in der Mitte durchschnittene Pipette von 15—20 ccm zu benutzen und dasselbe sehr fest in ein Bunsensches Stativ einzuklemmen; den unteren erweiterten Rand

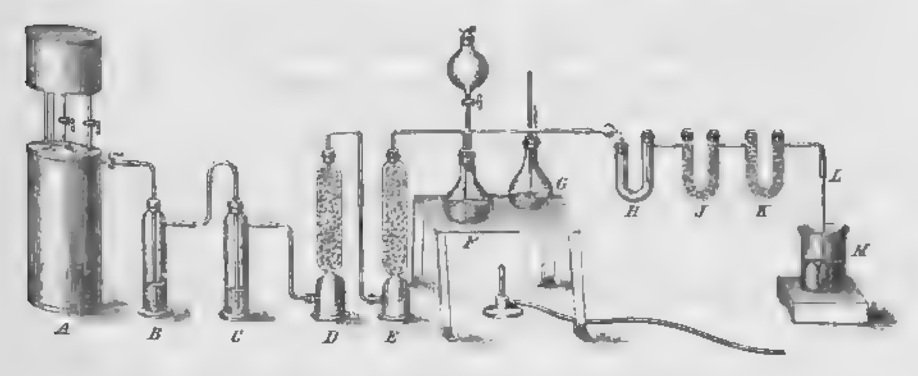


Fig. 1.

schleift man möglichst glatt und taucht ihn 1 bis $1^1/_2$ Millimeter in das Quecksilber ein.

Nachdem man den ganzen Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft hat, bringt man die vorbereitete Substanz mit der 15—20fachen Gewichtsmenge ausgeglühten Quarzpulvers oder feingepulverten (mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Salzsäure gereinigten und ausgewaschenen und geglühten) Sandes in den Kolben *F*, mischt durch Umschwenken und bringt den Kolben wieder an seine Stelle; dann füllt man das Gefäß *M* mit Wasser, je nach der vermuteten Fluormenge mehr oder weniger (50—200 ccm), und fügt für je 100 ccm vorgelegtes Wasser 12—16 Tropfen einer Abkochung von 1 g Seifenwurzel in 100 ccm Wasser zu. Es bildet sich dann beim Durchleiten von Luft auf der Oberfläche des Wassers eine leichte Schaumdecke, und selbst große Luftblasen geben ihren ganzen Gehalt an Fluorsilicium an die Wassermenge in *M* sicher ab, ehe sie zerplatzen.

Man leitet dann einen Luftstrom durch den Apparat und läßt aus dem Scheidetrichter 50—60 ccm reiner, konzentrierter, kalter

Schwefelsäure in den Kolben *F* fließen; hierauf erhitzt man langsam auf 150 bis 155° C, läßt, nachdem die Zersetzung beendet ist, erkalten und leitet noch 1 Stunde Luft durch den ganzen Apparat. Der Inhalt des Gefäßes *M* wird nun heiß mit $^1/_1$ N.- oder $^1/_2$ N.-Kalilauge titriert unter Anwendung von Lackmustinktur oder Phenolphtalein als Indikator.

Will man sich überzeugen, ob alles Fluorsilicium ausgetrieben ist, so kann man das Rohr *L* durch ein neues ersetzen, $^1/_2$ Stunde lang nochmals Luft durch den Apparat und frisches Wasser leiten und diese zweite Portion Wasser nochmals titrieren.

1 ccm $^1/_1$ N.-KOH = 0,019 g Fl.

B. Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Im folgenden sind hauptsächlich diejenigen Methoden und Vorschriften angegeben, welche von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche vereinbart worden sind.

I. Vorbereitung der Proben im Laboratorium und allgemeine Bestimmungen.

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden. Dieselben sind nur ausnahmsweise abzusieben, und zwar nur in den Fällen, in welchen die Natur des Materials eine gründliche Durchmischung nicht zuläßt.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

3. Bei der Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die einzelnen Proben sind sorgfältig zu teilen; die eine Hälfte jeder Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zur Höhe von 1 kg in unvorbereitetem Zustande in dicht schließenden Gläsern in einem kühlen Raume $^1/_4$ Jahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, falls nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bei 105—110° C bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgendwelcher Form verlieren können, ist dieses außerdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, daß, soweit es sich um die Feststellung des Gehaltes bei der Kontrolle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schließende Glasgefäße verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250—500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesandten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

8. Die wasserlösliche und Gesamtphosphorsäure kann in den einzelnen Düngemitteln nach der Molybdänmethode oder nach der einfachen direkten Citratmethode oder v. Lorenzschen bestimmt werden; bei Schiedsanalysen ist die direkte (Böttchersche) Methode allein zulässig. Für die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl ist die Böttchersche, neue Wagnersche und v. Lorenzsche Methode zulässig. Als entscheidende Verbandsmethode gilt die Böttchersche Citratmethode mit Abscheidung der Kieselsäure.

9. Die Lieferungsspielräume sind auf 0,50 % bei Phosphorsäure, 0,25 % bei Stickstoff und 0,50 % bei Kali festgesetzt; die Analysenspielräume dagegen für Phosphorsäure auf 0.3 % in allen Formen, für Stickstoff in allen Formen auf 0.2 %, für Kali in Mischdüngemitteln auf 0.3 %.

II. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in den Superphosphaten (Landw. Versuchsst. 38, 306; 1890) werden 10 g Substanz 3 Stunden lang im Trockenschrank auf 100° C erwärmt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit. Von anderen Substanzen werden 10 g abgewogen und bei 105 bis 110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

III. Untersuchung der Rohphosphate.

a) Mineralphosphate.

(Phosphorite, Apatite, Koprolithe, Osteolithe usw.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Phosphorsäure. Die Substanz wird in einer Achatreibschale möglichst fein zerrieben und 5 g davon in einem Halbliterkolben mit 50 ccm Königswasser, welches besteht aus 3 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25, oder mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und

50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8, eine halbe Stunde gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, füllt nach dem völligen Erkalten bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm (= 0,5 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode (S. 19 u. 15) oder von Lorenzschen Methode (S. 23).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 0,5 g Substanz) des klaren Filtrats mit 100 ccm Citratlösung (S. 20), kühlt, fügt 25 ccm Magnesiamischung (S. 20) hinzu und filtriert nach $^1/_2$ stündigem Schütteln oder Rühren durch den Goochtiegel usw.

Verwendet man Königswasser zum Lösen der Rohphosphate, so ist eine Abscheidung der Kieselsäure für genaue Bestimmungen unbedingt notwendig. Bei Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel bleibt die Kieselsäure ungelöst bezw. wird durch Kochen unlöslich.

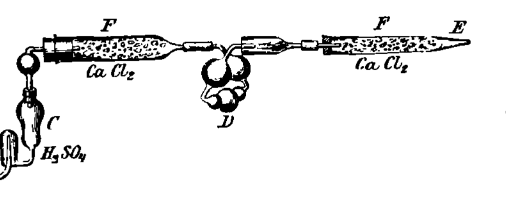


Fig. 2.

3. Kohlensäure. In 4—5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure im Scheiblerschen Apparate oder gewichtsanalytisch in dem von Geißler oder Bunsen. Sehr vorteilhaft bedient man sich des in Fig. 2 abgebildeten Apparates, welcher keiner weiteren Erklärung bedarf, und verfährt folgendermaßen: Je nach dem geringeren oder größeren Kohlensäuregehalte wägt man 1—3 g Substanz ab, spült sie mit wenig ausgekochtem Wasser in den Kolben *A*, ca. 300 ccm fassend, verschließt denselben und läßt durch den Trichter *B*, nachdem man alle Verbindungen des Apparates auf Dichtigkeit geprüft, ca. 30 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,3) einfließen, worauf man den Quetschhahn *Q* sofort wieder schließt. Man erhitzt nun den Kolben *A* zunächst mit kleiner Flamme und kocht dann, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf öffnet man den Quetschhahn *Q* und saugt mittels eines Saugapparates, der bei *E* angebracht wird, längere Zeit Luft (2—3 Liter) durch den Apparat, welche erst ein vorgelegtes, mit Kalihydrat gefülltes Rohr passiert hat. Nachdem man den Apparat auseinandergenommen hat, wägt man den bereits vor dem Versuch gewogenen Kaliapparat *D* und berechnet aus der Gewichtszunahme den prozentischen Kohlensäuregehalt der Substanz.

Auch nach der Methode von Lunge und Rittener (Bd. I, S. 180) kann die Kohlensäure genau und schnell ermittelt werden.

4. Eisenoxyd und Tonerde, wie S. 42 angegeben.

b) Guanophosphate.

(Baker- und Maldenguano sowie ähnliche Phosphate.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Gesamtphosphorsäure. 10 g der feingepulverten Substanz werden in einem Halbliterkolben mit 50 ccm Königswasser, welches aus 3 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 besteht, oder mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und in 50 ccm (= 1 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citratmethode oder Molybdänmethode oder von Lorenzschen Methode bestimmt.

3. Stickstoff. In diesem Düngemittel ist nur sehr wenig Stickstoff enthalten; falls die Bestimmung des Stickstoffs verlangt wird, behandelt man 1 g Substanz nach der Jodlbauerschen (S. 5) oder Försterschen Methode (S. 6).

4. Kohlensäure. Dieselbe wird wie bei den Mineralphosphaten (S. 48) bestimmt.

5. Asche und Sand. 5 g werden im Platintiegel verascht und gewogen. Darauf wird die Asche in ein Becherglas oder Erlenmeyersches Kölbchen gespült, mit Salzsäure oder Salpetersäure (20 ccm) $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Verdünnen filtriert, das Filter mit heißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

c) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Phosphorsäure. Diese wird wie in Guanosuperphosphaten bestimmt (siehe oben).

3. Stickstoff. 1 g Substanz wird nach der Kjeldahlschen Methode (S. 2ff.) behandelt.

4. Kohlensäure bestimmt man wie in Mineralphosphaten (S. 48).

5. Unlösliche Bestandteile. 5 g Substanz löst man in ca. 20 ccm Königswasser, kocht $^1/_2$ Stunde, verdünnt hierauf mit Wasser, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht das Filter mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, glüht und wägt den Rückstand.

6. Freier Kalk (CaO). In gebrannten Knochen kommt oft Ätzkalk vor, den man am besten aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen berechnet, von welchen die erste wie bei 4. in

der ursprünglichen Substanz, die zweite in einer Probe ausgeführt wird, welche man mehrere Male mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und darauf bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks — nicht bis zum Glühen — erhitzt hat. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen berechnet man die Menge des vorhandenen Ätzkalkes.

d) Präzipitierte Phosphate.

Die präzipitierten Phosphate können aus Thomasschlacken[1]), Knochenmehlen und Knochenaschen, auch aus Mineralphosphaten gewonnen werden. Die Substanzen werden in verdünnter Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung wird Kalkmilch zugesetzt; der Niederschlag wird durch Filterpressen abgeschieden und getrocknet. Wenn das Trocknen bei nicht zu hoher Temperatur stattfindet, so wird die Phosphorsäure in Form von zweibasisch phosphorsaurem Kalk verbleiben. Der Wert der Präzipitate richtet sich nach ihrem Gehalte an Gesamtphosphorsäure und citratlöslicher Phosphorsäure.

1. Bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Präzipitaten werden 5 g in 50 ccm Königswasser gekocht und in entsprechender Weise weiter verarbeitet.

2. Citratlösliche Phosphorsäure. Diese wird nach der Petermannschen Methode (S. 28) bestimmt.

3. Falls die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde verlangt wird, so nimmt man dieselbe nach der Glaserschen Methode vor (S. 42).

IV. Untersuchung der Superphosphate.

1. Feuchtigkeit. 10 g Superphosphat werden 3 Stunden bei 100° C im Trockenschrank getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten berechnet.

2. In Wasser lösliche Phosphorsäure. Die Extraktion der Superphosphate geschieht in der Weise, daß 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesamte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und sofort filtriert (Landw. Versuchsst. 49, 29; 1897).

Zur Ausführung des Schüttelns verwendet man besondere Schüttelapparate oder Rotierapparate, welche durch Handbetrieb oder durch irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl der Schüttelapparate werden 150 Touren in der Minute empfohlen (Rotierapparate vgl. S. 36).

---

[1]) Präzipitate, welche aus Schlackenmehl hergestellt sind, kann man leicht an dem Gehalt an Mangan erkennen.

Die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure kann maßanalytisch nach der Uranmethode (S. 14) oder gewichtsanalytisch nach der Molybdän- (S. 15) oder Citratmethode (S. 19) oder v. Lorenzschen Methode (S. 23) vorgenommen werden.

Am meisten empfiehlt sich die Anwendung der beiden letzteren, weil sie schnell ausführbar sind und sichere Zahlen liefern. Nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm des klaren, wäßrigen Filtrates (= 1 g Substanz) mit 50 ccm vorschriftsmäßig bereiteter Citratlösung (S. 20), fügt 25 ccm Magnesiamischung (S. 20) hinzu, schüttelt 1/2 Stunde, filtriert durch den Gooch-Tiegel (S. 22), glüht und wägt. Nach der v. Lorenzschen Methode werden 10 ccm, gleich 0,2 g Substanz, mit der schwefelsäurehaltigen Salpetersäure auf 50 ccm gebracht usw.

Die Lösungen der Doppelsuperphosphate müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure gekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 ccm Lösung sind 10 ccm konzentrierte HNO_3 zu verwenden.

25 ccm = 0,5 g Substanz werden nach vorherigem Verdünnen mit 50—75 ccm Wasser mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) versetzt und 1 Stunde auf dem Sandbade erhitzt, hierauf wird die stark saure Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamischung hinzu und verfährt wie bei Superphosphaten. Der Magnesianiederschlag muß ca. 10 Minuten im Rößlerschen Ofen geglüht werden.

3. Citratlösliche Phosphorsäure. Citratlösliche Phosphorsäure ist in Superphosphaten meist nur in geringer Menge vorhanden und wird daher nur selten bestimmt; wenn die Bestimmung ausnahmsweise verlangt wird, so behandelt man die Substanz nach dem Petermannschen Verfahren, wie S. 28 angegeben.

Der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure nach Petermann ist in Superphosphaten gesondert zu ermitteln und mitzuteilen und nicht die Summe von wasserlöslicher und citratlöslicher Phosphorsäure als „citratlöslich" zu bezeichnen (Landw. Versuchsst. 49, 60).

4. Gesamtphosphorsäure wie bei den Guanosuperphosphaten S. 49.

V. Untersuchung der Thomasmehle.

Thomasmehle, in denen dem Augenschein nach gröbere Teile vorhanden sind, werden durch ein 2-mm-Sieb abgesiebt, die auf dem Siebe verbleibenden gröberen, etwas zusammengeballten Teile durch leichtes Zerdrücken (auf dem Siebe) verteilt. Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in dem durch das 2-mm-Sieb gegangenen Teil

ausgeführt, das Ergebnis unter Berücksichtigung der groben Teile berechnet.

1. Gesamtphosphorsäure. Die Aufschließung der Thomasmehle hat nach Loges mit konzentrierter Schwefelsäure zu erfolgen (Landw. Versuchsst. 35, 2 und 43, 324).

10 g Substanz befeuchtet man am besten in einem 1000 ccm fassenden Kolben mit wenig Wasser, schüttelt um, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zu (1 : 1) und schüttelt die sich bildende dickbreiige Masse kräftig um, damit sich am Boden nichts festsetzt. Zu der ziemlich festgewordenen Masse gibt man langsam 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, schüttelt gut um und erhitzt unter häufigem Umschwenken $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Drahtnetz oder auf Asbest, bis sich weiße Dämpfe entwickeln, und ein dünner, regelmäßiger Brei entstanden ist. Nach noch nicht vollständigem Abkühlen verdünnt man vorsichtig mit Wasser, schüttelt gut um, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter. Bei längerem Stehen des Filtrates tritt durch Zersetzung des sauren Calciumsulfates eine starke Gipsausscheidung ein, wodurch jedoch die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt wird[1]).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 0,5 g Substanz) des Filtrates mit 100 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 20) und nach dem Abkühlen mit 25 ccm Magnesiamischung, schüttelt $^1/_2$ Stunde, filtriert, glüht und wägt nach dem Erkalten. — Will man die v. Lorenzsche Methode anwenden, so bringt man 15 ccm = 0,15 g Substanz mit der schwefelsäurefreien Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 auf 50 ccm, kocht usw. (S. 25).

Soll die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt werden, so werden 50 ccm des Filtrates mit 100 ccm Molybdänlösung (S. 18) versetzt und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt (s. S. 17).

2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure. Die Thomasmehle werden jetzt fast ausschließlich nach ihrem Gehalte an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure“ verkauft und der Preis nach dem Gehalte an dieser bemessen. Wenn die Gesamtphosphorsäure nicht besonders verlangt wird, wird daher in diesem Düngemittel nur die „citronensäurelösliche Phosphorsäure“ bestimmt, und zwar gewöhnlich durch direkte Fällung nach Böttcher.

Bei Schiedsanalysen, welche die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen betreffen, ist die Citratmethode nach Böttcher nach Abscheidung der Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure (s. u.) anzuwenden.

---

[1]) Königswasser und Salpetersäure sollen als Lösungsmittel nicht verwendet werden, weil dadurch Phosphoreisen gelöst und zu Phosphorsäure oxydiert wird; auch Salzsäure ist als Lösungsmittel ausgeschlossen, weil diese sämtliche Verunreinigungen und fremden Bestandteile der Schlacke mitlöst, wodurch der Magnesianiederschlag verunreinigt wird, und die Resultate zu hoch ausfallen.

Da in letzter Zeit mehrfach Thomasmehle vorgekommen sind, welche sehr viel Kieselsäure enthalten, so daß bei der direkten Methode leicht zu hohe Resultate erhalten werden, so ist jedes Thomasmehl nach dem von O. Kellner und O. Böttcher angegebenen Verfahren (Chem.-Ztg. 26, 1151; 1902), zunächst auf Kieselsäure zu prüfen: 50 ccm des citronensauren Auszuges werden mit 50 ccm ammoniakalischer Citratlösung ungefähr eine Minute lang gekocht und dann 5—10 Minuten beiseite gestellt. Ist ein die Böttchersche direkte Fällung eventuell störender Gehalt an löslicher Kieselsäure vorhanden, so scheidet sich aus der Lösung ein in Salzsäure nicht vollständig auflösbarer Niederschlag aus. Als ammoniakalische Citratlösung ist die folgende zu verwenden: 1100 g Citronensäure, 4000 g 24 proz. Ammoniak mit Wasser zu 10 Liter aufgefüllt. Ist Kieselsäure nach der obigen Vorprüfung nachzuweisen, so ist dieselbe, wie folgt, abzuscheiden:

100 ccm des citronensauren Auszuges werden unter Zusatz von 7,5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 oder 5 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup eingedampft; der Abdampfrückstand wird noch heiß mit 1,5—2,0 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 gründlich verrührt und mit so viel Wasser gelöst, als zum Auffüllen zu 100 ccm erforderlich ist; in 50 ccm des Filtrates wird die Phosphorsäure nach der direkten Methode bestimmt. „Bei der direkten Fällung der Phosphorsäure im citronensauren Auszuge der Thomasmehle sind 50 ccm des frisch bereiteten Auszuges mit 50 ccm citrathaltiger Magnesiamixtur zu mischen. Dieses Gemisch wird, wie folgt, bereitet:

α) Magnesiamixtur: 550 g Chlormagnesium und 700 g Salmiak werden in 3,5 Liter 8 proz. Ammoniak und 6,5 Liter Wasser gelöst (Landw. Verssuchsst. 41, 337; 1893 und Chem.-Ztg. 19, 1419; 1895).

β) Ammoniakalische Citratlösung: 2000 g Citronensäure werden in 20 proz. Ammoniak gelöst und mit 20 proz. Ammoniak zu 10 Liter aufgefüllt (Landw. Verssuchsst. 50, 181; 1898, Chem.-Ztg. 21, 911; 1897).

γ) Von der Magnesiamixtur und der ammoniakalischen Citratlösung werden gleiche Raumteile gemischt."

In den meisten Fällen erhält man auch bei normalen Thomasmehlen mit sehr hohem Kieselsäuregehalt, welche also bei der obigen Vorprüfung Kieselsäure abscheiden, nach der direkten Methode ohne Abscheidung der Kieselsäure richtige Zahlen, wenn man sämtliche Manipulationen möglichst schnell hintereinander ausführt.

In eisenarmen Mehlen, welche mit Citronensäure wasserklare, nicht grün gefärbte Auszüge geben (Wolters-Phosphat usw.) muß die Kieselsäure unbedingt abgeschieden werden, weil man nach der direkten Methode zu hohe Werte erhält. Nach Weibull (Chem.-Ztg. 26, 297; 1902), wird durch Zusatz von 0,1 g Eisenchlorid zu 50 ccm des Citronensäureauszuges das Mitfallen der Kieselsäure verhindert.

Wagner setzt zu diesem Zwecke zu 1 Liter citrathaltiger Magnesiamixtur 10 ccm einer 20 proz. Eisenchlorürlösung und versetzt dann 50 ccm Phosphatlösung mit 50 ccm Eisen-Citrat-Magnesiamixtur.

P. Wagner hat nachfolgende Darmstädter Methode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen P_2O_5 in Thomasmehlen vorgeschlagen, gleichgültig, ob Kieselsäure in größeren Mengen vorhanden ist oder nicht.

100 ccm des citronensauren Thomasmehlauszuges werden in ein 200-ccm-Kölbchen gebracht und mit 50 ccm Citrat-Magnesiamixtur (siehe unten) versetzt. Man bringt das Kölbchen über einen Bunsenbrenner mit kleiner Flamme, erhitzt langsam (etwa 15 Minuten), bis die Kieselsäure sich abgeschieden hat. Man schwenkt dann das Kölbchen, damit die Kieselsäure sich zusammenballe, ein paarmal um und erhitzt über verstärkter Flamme bis zum beginnenden Sieden. Dann wird gekühlt, mit 25 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. versetzt, etwa eine halbe Stunde zur Seite gestellt, während dieser Zeit ein paarmal umgeschwenkt, dann mit Wasser aufgefüllt, mit einem Gummistopfen verschlossen und wiederholt kräftig geschüttelt, bis die Kieselsäureflocken sich auf das feinste verteilt haben. Dann wird filtriert. 100 ccm des Filtrates (= 0,5 g Substanz) werden mit 50 ccm 10 proz. Ammoniak $^1/_2$ Stunde lang im Stutzerschen Apparat ausgerührt. Der sofort oder erst nach Stunden abfiltrierte Niederschlag wird, wie bekannt, behandelt.

Vorschriften zur Herstellung der Citrat-Magnesiamischung. Die hier zu verwendende Citrat-Magnesiamischung ist wie folgt herzustellen:

2 kg Citronensäure und 400 g Ammoniumchlorid werden in eine 10-Literflasche gebracht, mit etwa 2 Liter Wasser und darauf mit 5 Liter 20 proz. Ammoniak übergossen. Die Flasche bleibt verschlossen, bis alles gelöst ist, und die Flüssigkeit, sich gekühlt hat. Dann fügt man 550 g Magnesiumchlorid zu und füllt mit Wasser bis zu 10 Liter auf. —

Auch die v. Lorenzsche Methode kann bei allen Thomasmehlen angewendet werden, da selbst die Anwesenheit von großen Mengen von Kieselsäure die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt (S. 27).

3. Kalk usw. Die Bestimmung des Gesamtkalkes im Thomasmehl erfordert viel Sorgfalt und wird am besten nach der Methode von Hollemann (Chem.-Ztg. **16**, 1471; 1892) ausgeführt: 50 ccm einer salzsauren Lösung (= 1 g Subtanz) werden stark eingeengt und unter Umrühren mit 20 ccm einer neutralen Lösung von oxalsaurem Ammon (1 : 3) versetzt; hierauf digeriert man so lange auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag rein weiß ist, und keine Klümpchen mehr zu bemerken sind, was meistens nach ca. 10 Minuten erreicht ist. Man filtriert dann, wäscht mit heißem Wasser aus, bis man im Filtrat keine Oxalsäure mehr nachweisen kann, löst den Niederschlag von oxalsaurem Kalk in möglichst

wenig konzentrierter Salzsäure, engt die Lösung ev. auf ca. 25 ccm ein und setzt 10 ccm Schwefelsäure (1:3) und 150 ccm 96 proz. Alkohol zu. Nach 3 stündigem Stehen filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Säurereaktion aus (Methylorange als Indikator), glüht und wägt den Kalk als Calciumsulfat.

Andere Bestandteile, wie Mangan, Eisen, Magnesia, werden in der salzsauren Lösung wie gewöhnlich bestimmt.

Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Kalkes der Thomasmehle ist im freien Zustande als Ätzkalk vorhanden; soll dieser bestimmt werden, so schüttelt man 2 g Substanz in einem 300 ccm fassenden Kolben mit 200 ccm 10 proz. Zuckerlösung, füllt bis zur Marke auf, filtriert, fällt in einem aliquoten Teile des Filtrates den Kalk mit oxalsaurem Ammon und titriert den oxalsauren Kalk mit Permanganat oder bestimmt ihn gewichtsanalytisch.

4. Kieselsäure und Sand. 5 g Thomasmehl werden auf dem Wasserbade mit 20—25 ccm konzentrierter Salzsäure digeriert, zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank bei 120—130° C getrocknet, um die Kieselsäure abzuscheiden. Hierauf nimmt man mit salzsäurehaltigem Wasser wieder auf, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt den Rückstand als Kieselsäure plus Sand.

Soll der Sand besonders bestimmt werden, so kocht man den Rückstand nach dem Wägen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und etwas Natronlauge aus, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und stellt das Gewicht des unlöslich gebliebenen Sandes fest.

5. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht der Thomasmehle schwankt von 3,00 bis 3,33; man bestimmt es wie beim Zement (Bd. II, S. 183) mittels des Schumannschen Pyknometers oder nach Loges: Man bringt 20 g Thomasmehl in ein 50 ccm fassendes Kölbchen, fügt aus einer Bürette Alkohol hinzu, schüttelt resp. klopft, um die anhaftenden Luftbläschen zu entfernen, und füllt bis zur Marke auf.

6. Feinmehl. Seitdem die Thomasmehle nicht mehr nach dem Gehalt an Gesamtphosphorsäure, sondern nur nach dem Gehalt an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure" verkauft werden, ist die Bestimmung des Feinmehls überflüssig geworden, da man nach dem Gehalt an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure" allein den Wirkungswert der Thomasmehle beurteilen kann. Wird die Bestimmung des Feinmehles ausnahmsweise verlangt, so verfährt man folgendermaßen (Landw. Versuchsst. 35, 8; 1888): 50 g Thomasmehl werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl-Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt. Die Differenz, 50 minus Gewicht des auf dem Siebe verbleibenden Rückstandes, gibt den Feinmehlgehalt.

7. Nachweis von Verfälschungen der Thomasmehle. Auch eine Prüfung auf Verfälschungen — wenigstens mit Rohphosphaten — ist seit der Einführung der Bewertung der Thomasmehle nach dem Gehalte an wirksamer, sogenannter „citronensäurelöslicher Phosphorsäure" eigentlich nicht mehr notwendig, da die früher zur Verfälschung benutzten Phosphorite, Redondaphosphate usw. in 2 proz. Citronensäure wenig oder gar nicht löslich sind, und daher derartige Zusätze sich nicht mehr bezahlt machen.

Will man das Thomasmehl trotzdem auf Verfälschungen untersuchen, so bestimmt man zunächst den Wassergehalt, indem man 5 g Substanz in einer Platinschale im Trockenschrank bei 108° C 3 Stunden trocknet, dann 15 Minuten glüht. Das reine Thomasmehl enthält nur Spuren von Wasser; verliert daher ein Thomasmehl beim Glühen erheblich mehr als 0,5 Proz. an Gewicht, so ist dasselbe verdächtig und muß weiter geprüft werden. Größere Mengen von Redondaphosphat, Atlasphosphat und Präzipitat können durch Ermittlung des spez. Gew. nachgewiesen werden; als geeignete Scheideflüssigkeiten werden das Bromoform (spez. Gew. 2,775), das Kaliumquecksilberjodid und ferner eine Lösung von borwolframsaurem Cadmium (spez. Gew. 3,3) empfohlen. Richter und Förster (Mitteil. d. d. L. Ges. 1890/91, S. 131), weisen einen Zusatz von Redondaphosphat dadurch nach, daß sie die Substanz mit kalter Natronlauge schütteln, filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und dann schwach ammoniakalisch machen; bei 5 Proz. Redondaphosphat soll ein starker gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurer Tonerde entstehen.

Zum Nachweis der Verfälschungen mit Phosphoritmehl habe ich eine Prüfung auf Fluor (Chem.-Ztg. 18, 565; 1894) empfohlen: 10—15 g des zu untersuchenden Thomasmehles bringt man in ein ca. 10 cm hohes und 5—6 cm weites Becherglas, gießt ca. 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und bedeckt dann schnell mit einem Uhrglas, an dessen unterer Seite ein Tropfen Wasser angehängt wurde. Bildet sich um den Wassertropfen ein weißer, schneeartiger Rand, so kann man sicher sein, daß ein mineralisches Phosphat zugesetzt worden ist. Nach 5—10 Minuten entfernt man das Uhrglas und sieht nun meist auch deutlich, daß dasselbe durch die Flußsäure angeätzt worden ist. Man kann auf diese Weise noch einen Zusatz von 10 Proz. Rohphosphat nachweisen.

VI. Peruguano, Chinchaguano usw.

a) Roher Peruguano.

1. Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung im Peruguano kann nicht auf gewöhnliche Weise ausgeführt werden, da beim Erhitzen des Guanos auf 110° außer dem Wasser sich schon Ammoniakver-

bindungen verflüchtigen würden. Es ist daher notwendig, auch die Menge der letzteren zu bestimmen, um aus dem gesamten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können. Hierzu wägt man 2 g in einem Porzellanschiffchen ab und bringt dieses in die Mitte einer in einem Lufttrockenschranke ruhenden Glasröhre. Das eine Ende dieser Röhre ist mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Röhrchen verbunden, das andere mit einem 100 ccm titrierte Schwefelsäure enthaltenden Will-Varrentrappschen Kugelapparat. Man erhitzt nun den Trockenschrank auf 110° C und saugt durch den Kugelapparat mittels eines Aspirators langsam einen trockenen, ammoniakfreien Luftstrom. Nach Verlauf einer Stunde nimmt man den Apparat auseinander und bestimmt durch Wägen des im Exsikkator erkalteten Porzellanschiffchens den entstandenen Gesamtgewichtsverlust. Durch Zurücktitrieren der in dem Kugelapparat enthaltenen Schwefelsäure erfährt man die Menge des entwichenen Ammoniaks, welches von dem Gesamtgewichtsverluste des Schiffchens abzuziehen ist, um den wahren Feuchtigkeitsgehalt zu bekommen.

2. Phosphorsäure. Die Phosphorsäure ist im rohen Peruguano in 3 verschiedenen Formen vorhanden, nämlich als wasserlösliche, citratlösliche und unlösliche Phosphorsäure.

Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten bestimmt (S. 51). Bei der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure wendet man die Petermannsche Methode an (S. 28), und zur Bestimmung der unlöslichen resp.

Gesamtphosphorsäure behandelt man 10 g genau wie bei den Guanophosphaten (S. 49) mit Königswasser oder Salpetersäure und Schwefelsäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode oder v. Lorenzschen Methode.

3. Stickstoff. Der Stickstoff findet sich im Peruguano ebenfalls in 3 verschiedenen Formen, und zwar als organischer Stickstoff, Ammoniak- und Salpeterstickstoff.

Der Gesamtstickstoff wird in 1 g Substanz nach der Jodlbaurschen (S. 5) oder nach der Försterschen Methode (S. 6) bestimmt.

Den Ammoniakstickstoff findet man durch Destillation mit gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia, und zwar verdünnt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erhaltenen wässerigen Auszuges mit 150 ccm Wasser, gibt 3 g gebrannte Magnesia zu und destilliert 100 ccm ab (S. 7).

Um den Gehalt an Stickstoff in Form von Salpetersäure zu ermitteln, bringt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erhaltenen wässerigen Auszuges in den Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates, gibt ca. 120 ccm Wasser, 5 g Eisenpulver und ca. 5 g ausgewaschenen

(N-freien) Zinkstaub sowie 80 ccm Natronlauge von 32° Bé zu und stellt die Verbindung am Destillationsapparat her, nachdem man vorher noch 20 ccm titrierte Schwefelsäure vorgelegt hat. Nach 1—2 stündigem Stehen und nach mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destilliert man etwa 100 ccm ab und titriert in bekannter Weise zurück. Man findet so zunächst den Gehalt an Salpeterstickstoff plus Ammoniakstickstoff; da man letzteren bereits kennt, kann man die Menge des Salpeterstickstoffs leicht berechnen (vgl. S. 10). Den Salpeterstickstoff kann man auch nach der Schlösing-Grandeau-Wagnerschen Methode (S. 7) bestimmen.

Der Gehalt an organischem Stickstoff ergibt sich aus dem Gesamtstickstoff nach Abzug des Stickstoffs in Form von Ammoniak plus Salpetersäure.

4. Kali. 10 g Substanz werden verascht, die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst und das Ganze zu 500 ccm aufgefüllt; in 100 ccm des Filtrats bestimmt man das Kali, wie S. 38 angegeben.

5. Asche. 5 g Substanz werden in einer Platinschale bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche nach dem Erkalten gewogen.

6. Prüfung auf Reinheit. Unter dem Namen „Peruguano" kommen öfter Düngemittel in den Handel, welche diesen Namen nicht verdienen und künstlich hergestellte Mischprodukte von Superphosphat, schwefelsaurem Ammoniak, Chilisalpeter usw. sind. Es ist daher eine Prüfung des Peruguanos auf seine Echtheit sehr angebracht; man bestimmt hierzu zunächst die Oxalsäure, von welcher der echte Peruguano um so mehr — bis 18 Proz. — enthält, je mehr Stickstoff vorhanden ist. Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtoxalsäure (Fresenius, II, 749) kocht man 5 g Substanz im 500-ccm-Kolben mit 20 g kohlensaurem Natron und etwa 20 ccm Wasser, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und filtriert. 50 oder 100 ccm des Filtrats säuert man mit Essigsäure schwach an und fällt kochend mit essigsaurer Kalklösung. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man in bekannter Weise weiter. Auch die Prüfung auf Harnsäure dient zum Nachweise der Echtheit des Peruguanos; zur qualitativen Prüfung derselben übergießt man eine kleine Menge Peruguano (1—2) g mit etwas verdünnter Salpetersäure und verdampft vorsichtig zur Trockne. Bei Anwesenheit von Harnsäure bleibt ein gelber oder gelbroter Rückstand, der durch eine Spur Ammoniak schön purpurrot wird (Murexidreaktion). Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge färbt sich der Rückstand rötlich-blau. Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure empfiehlt sich das Verfahren von A. Stutzer und A. Karlowa (Chem.-Ztg. 20, 721; 1896).

b) Aufgeschlossener Peruguano.

Im aufgeschlossenen Peruguano wird meist nur der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure und an Gesamtstickstoff festgestellt.

1. Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten (S. 50),

2. der Gesamtstickstoff wie im rohen Peruguano (S. 57) bestimmt.

VII. Fischguano, Fleischmehl, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl, Poudrette, Wollstaub usw.

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Phosphorsäure. Man kocht 10 g Substanz 1/2 Stunde im 500-ccm-Kolben mit 50 ccm Königswasser (wie S. 49 angegeben) oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure, verdünnt mit heißem Wasser, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrates die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode oder v. Lorenzschen Methode.

3. Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl oder nach Gunning (S. 4) aufgeschlossen. Wenn sich die Substanzen schlecht zerkleinern lassen, so daß man mit 1 g keine gute Durchschnittsprobe erhält, so wägt man 3—5 g ab, schließt mit 50—60 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von 2—3 g Quecksilber auf, spült nach dem Erkalten in einen geeichten 300-ccm- oder 500-ccm-Kolben, kühlt ab, füllt zur Marke auf, schüttelt tüchtig um und destilliert 100 ccm in bekannter Weise ab.

4. Asche und Sand wie bei Guanophosphaten.

VIII. Knochenmehle.

a) Rohes und gedämpftes Knochenmehl.

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 105—110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Phosphorsäure. 10 g Substanz werden genau so aufgeschlossen und weiter behandelt wie Fischguano, Fleischmehl usw. (s. Nr. VII).

3. Stickstoff. Der Stickstoff wird in 1 g Substanz nach der Kjeldahlschen Methode oder nach Gunning bestimmt (S. 2 und S. 4).

4. Asche, Glührückstand resp. organische Substanz und Sand. Um beurteilen zu können, ob ein Knochenmehl aus reinen Knochen hergestellt ist, sind noch folgende Bestimmungen vorzunehmen: 5 g Substanz werden im Platintiegel oder in einer kleinen Platinschale langsam verascht, die Asche nach dem Erkalten gewogen, mit kohlensaurem Ammoniak stark befeuchtet, bei 160 bis 180° C getrocknet und wieder gewogen. Dieser Rückstand wird als Glührückstand bezeichnet. Derselbe wird dann mit 20 ccm

Salzsäure und wenig Wasser im Becherglase ½ Stunde gekocht, bis alles bis auf die sandigen Teile und Spuren unverbrannter Kohle in Lösung gegangen ist. Den unlöslichen Rückstand sammelt man auf dem Filter, wäscht mit kochendem Wasser aus, glüht und wägt. Die gefundene Menge wird nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung gestellt. Der höchste zulässige Sandgehalt beträgt 9 Proz.; ist mehr vorhanden, so ist auf absichtlichen Zusatz zu schließen.

Der Glührückstand minus Sand gibt die Knochenerde.

Die organische Substanz wird aus der Differenz berechnet: 100 minus (Wasser + Sand + Knochenerde) = organische Substanz.

Als Zusatz zu Knochenmehlen werden zuweilen die minderwertigen, an Eisenoxyd reichen Phosphorite verwendet; um diese nachzuweisen, versetzt man, wie Lorentz (Zentralbl. f. Agrik. 1889, S. 89) empfohlen hat, 30 g des zu prüfenden Knochenmehles in einem Becherglase mit 10 bis 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), rührt mit einem Glasstabe um und deckt darauf schnell ein Uhrglas darüber, auf dessen Unterseite ein Wassertropfen sich befindet. Erhält der Tropfen infolge eines Fluorgehaltes der Substanz einen deutlich weißen Rand, dessen Breite allmählich zunimmt, und der eine zarte schneeartige Struktur zeigt, so ist die Anwesenheit mineralischer Phosphate sicher erwiesen.

Auch Gips wird häufig verwendet, um bei lagernden, sich zersetzenden Knochen das Ammoniak zu binden. Da das Knochenmehl nur geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, so ist ein Gipszusatz an einer starken Schwefelsäurereaktion zu erkennen.

Der Zusatz von Sägespänen wird am leichtesten durch Schwefelsäure oder durch das Mikroskop nachgewiesen; die erstere färbt Sägespäne schwarz, während die organische Substanz der Knochen nicht gefärbt wird.

Steinnußspäne, welche ebenfalls zur Verfälschung des Knochenmehles benutzt werden, kann man sehr leicht durch das Mikroskop nachweisen.

5. Haut- und Hornbestandteile. 10 g der Originalsubstanz des Knochenmehles werden in einem Glaszylinder von ca. 120 ccm Inhalt tüchtig und wiederholt mit ca. 100 ccm Chloroform durchgeschüttelt; nach kurzem Stehenlassen kann man das sich oben ansammelnde Hornmehl usw. mittels eines kleinen Löffels bequem auf ein trocknes Filter bringen, ohne daß das unten am Boden des Zylinders befindliche Knochenmehl aufgerührt wird. Man rührt dann nochmals um, läßt wieder stehen und schöpft ab, bis sich kein Hornmehl an der Oberfläche des Chloroforms mehr ansammelt. Das Filter nebst Inhalt wäscht man mit Äther aus, trocknet bei 90—100° C und wägt. In der gesamten Menge des getrockneten Hornmehles bestimmt man dann den Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.

6. Kohlensäure. Diese wird wie in Mineralphosphaten (S. 48) bestimmt.

7. Fette. Um festzustellen, ob ein Knochenmehl aus entfetteten oder unentfetteten Knochen hergestellt ist, .muß auch der Fettgehalt bestimmt werden; man trocknet hierzu 5 g der feingemahlenen Substanz im Trockenschrank bei 110⁰ bis zum konstanten Gewicht, mischt mit ca. 10 g ausgewaschenem und ausgeglühtem Sand und extrahiert mit Äther in bekannter Weise.

8. Feinheitsgrad. Bei der Beurteilung des Düngewertes der Knochenmehle ist auch der Grad der Feinheit zu berücksichtigen; man bestimmt diesen, indem man 100 g des zu untersuchenden Knochenmehles durch Anwendung von 3 Sieben in 4 Portionen von verschiedener Feinheit teilt. Stohmann hat folgende Siebe vorgeschlagen: Nr. I hat auf 1 qcm 1089, Nr. II = 484 und Nr. III = 256 Maschen; derjenige Teil des Knochenmehles, welcher auf dem Siebe Nr. III zurückleibt, wird als Mehl Nr. IV bezeichnet.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. ist als Knochenmehl nur dasjenige Düngemittel zu bezeichnen, das aus fabrikmäßig gereinigten Knochen ohne Zusatz von fremden stickstoff- oder phosphorhaltigen Stoffen hergestellt ist. Unter fabrikmäßiger Reinigung ist das Auslesen der Hufe, Klauen, Hörner und der Beimengungen nicht tierischen Ursprungs zu verstehen.

b) Aufgeschlossenes Knochenmehl.

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden 3 Stunden bei 100 C im Trockenschrank getrocknet.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie in Superphosphaten S. 50.

3. Gesamtphosphorsäure. Wie im rohen und gedämpften Knochenmehl S. 59.

4. Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl oder Gunning aufgeschlossen (S. 2 und 4).

In den sogenannten halbaufgeschlossenen Knochenmehlen wird außer der Gesamtphosphorsäure und der wasserlöslichen Phosphorsäure meist noch die „citratlösliche“ Phosphorsäure garantiert; dieselbe wird nach der Petermannschen Methode (S. 28) bestimmt.

IX. Superphosphatgipe.

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110⁰ C getrocknet.

2. Gesamtphosphorsäure. Wie bei den Guanophosphaten (S. 49).

3. Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie bei den Superphosphaten (S. 50).

4. Freie Phosphorsäure. 10 g Substanz werden im getrockneten Zustande mit 500 ccm absolutem Alkohol oder Äther ½ Stunde im Schüttelapparat geschüttelt und die Lösung sofort filtriert. Vom Filtrate pipettiert man 50 ccm (= 1 g Substanz) in einen Erlenmeyer-Kolben, verdunstet den Alkohol, nimmt den sauren Rückstand mit ca. 50 ccm Wasser auf, fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamischung in bekannter Weise aus und filtriert, glüht und wägt wie gewöhnlich.

5. Schwefelsäure, Sand. 5 g Substanz behandelt man in einem 500 ccm fassenden Kolben mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure und ca. 400 ccm Wasser 4—6 Stunden im Wasserbade bei ca. 50° C, läßt abkühlen, füllt zur Marke auf und filtriert. In 100 ccm des Filtrates bestimmt man die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum. Den ungelösten Rückstand wäscht man mit kochendem Wasser aus, trocknet das Filter, verascht und bringt den Rückstand nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung.

X. Gips.

1. Feuchtigkeit. 5 g feingemahlene Substanz werden in einem Porzellan- oder Platintiegel über einer kleinen Flamme ¼ Stunde schwach geglüht; aus dem Gewichtsverlust wird der prozentische Wassergehalt berechnet.

2. Schwefelsäure und Sand. Wie oben beim Superphosphatgips.

3. Kalk und Magnesia usw. 100 ccm der zur Bestimmung der Schwefelsäure hergestellten Lösung erhitzt man in einem Becherglase, setzt vorsichtig so viel Ammoniak hinzu, daß ein hineingeworfenes Stückchen Lackmuspapier eben anfängt sich zu bläuen, kocht bis zur Entfernung des Ammoniaks (vgl. jedoch Bd. II, S. 73), und filtriert. Der geringe Rückstand wird auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, verascht, geglüht und gewogen und nach Abzug der Filterasche als $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in Rechnung gestellt.

Das eisenfreie Filtrat bringt man zum Kochen, fügt oxalsaures Ammon im Überschuß zu, alsdann etwas Ammoniak und läßt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit gießt man vorsichtig durch ein Filter, wäscht den Niederschlag mehrere Male durch Dekantieren auf dem Filter mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht — zuletzt 10 Minuten im Gebläse oder Rößlerschen Ofen — und wägt als Calciumoxyd.

Zur Magnesiabestimmung dampft man das Filtrat vom Calciumoxalatniederschlage auf ca. 100 ccm ein, versetzt mit Ammoniak und phosphorsaurer Natriumlösung im Überschuß, läßt 12 Stunden stehen und behandelt den Niederschlag von

phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure (S. 18).

Multipliziert man die Menge der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia mit 0,3623, so erhält man die gesuchte Zahl für den Magnesiagehalt und kann hieraus den prozentischen Gehalt berechnen.

XI. Salpeter.

a) Chilisalpeter[1]).

1. Feuchtigkeit. 5 g des zu untersuchenden und fein geriebenen Salpeters werden in einem Platintiegel über einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, bis der Salpeter eben schmilzt, und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2. Stickstoff. Der Stickstoff im Chilisalpeter wird nach der Zink-Eisenmethode (S. 10) oder nach einer ähnlichen direkten Methode bestimmt. Die Ausführung der indirekten Methode (Differenzmethode) ist unzulässig (Landw. Versuchsst. 42, S. 130 u. 134, 1893).

3. Sand. 10 g Substanz (fein gerieben) löst man in heißem Wasser, filtriert durch ein über einem 500-ccm-Kolben stehendes Filter, wäscht das Filter mit heißem Wasser aus, verascht und wägt den Rückstand als Sand.

4. Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali. Das Filtrat der unter 3 erhaltenen Lösung wird nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und gut gemischt. 50 ccm dienen zur Ermittelung des Chlorgehaltes — durch Titrieren oder Ausfällen mit Silberlösung — und weitere 50 ccm werden heiß mit Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure zu bestimmen.

Der Kalk wird in üblicher Weise mit oxalsaurem Ammoniak und die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile entweder gleich durch Rechnung, oder dasselbe wird auf die Weise bestimmt, daß man 50 ccm obiger Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, zur Trockne eindampft und den Rückstand glüht, bis das Gewicht konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natrium — nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums — wird die Menge des Natrons durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4364 berechnet. Falls Kali vorhanden ist, wird dieses auf gewöhnliche Weise bestimmt und in Abrechnung gebracht.

5. Perchlorat[2]). In den letzten Jahren sind nach Salpeterdüngungen öfter schädliche Wirkungen auf Pflanzen beobachtet worden, als deren Ursache B. Sjollema (Chem.-Ztg. 19, 1002; 1896)

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 374.

[2]) Vgl. Bd. I, S. 393 und 608 und Bd. III, S. 105 ff.

Perchlorat erkannt hat. Neuere Beobachtungen über die große Empfindlichkeit des Roggens gegen Perchlorat beweisen, daß ein Perchloratgehalt von 1 Proz. im Chilisalpeter bezüglich Roggen, Gerste, Weizen und auch Hafer für bedenklich erklärt werden muß; es kann schon ein kleinerer Perchloratgehalt des Chilisalpeters ($^1/_2$ Proz.) unter Umständen dem Roggen gefährlich werden. Im sauren Moorboden sind Salpeter schon mit 0,5 Proz., namentlich zu Roggen, als gefährlich zu bezeichnen.

Perchlorat und Chlorat im Chilisalpeter ist zusammen nach der Glühmethode zu bestimmen (Beschl. d. XII. Hauptvers. d. landw. Versuchsst. 1898). Das Perchlorat ist nur auf „Kaliumperchlorat" zu berechnen.

Loges (Landw. Versuchsst. 50, 39; 1898) empfiehlt, den Salpeter unter Zusatz von wenig Alkalihydrat oder Carbonat zu glühen; man findet Chlor als Chlorid, Chlorat und Perchlorat. In der wäßrigen Lösung wird dann das Chlor als Chlorid bestimmt und aus der Differenz der Gehalt an Perchlorat + Chlorat berechnet.

Soll das Chlorat besonders bestimmt werden, so erhält man 5 g Chilisalpeter mit 10 g ausgewaschenem (Cl-freien) Zinkstaub und 150 ccm einer 1 proz. Essigsäurelösung eine halbe Stunde im schwachen Sieden und bestimmt im Filtrat Chlor als Chlorid und Chlorat.

Förster (Chem.-Ztg. 22, 357; 1898) mischt 10 g Salpeter mit 10 g chlorfreiem entwässerten Natriumcarbonat und glüht, bis die Schmelze sich nicht mehr bläht, sondern dünnflüssig geworden ist, was eine Zeit von höchstens 10 Minuten erfordert.

Nach Lösen der Schmelze in überschüssiger Salpetersäure wird das Gesamtchlor nach Volhard mit Rhodankalium titriert oder gewichtsanalytisch bestimmt.

Nach Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. 22, 589; 1898) mischt man 5 oder 10 g getrockneten und fein pulverisierten Salpeter mit 8 resp. 15 g reinem, gebrannten Kalk, Kalkhydrat oder Calciumcarbonat und erhitzt in einem geräumigen Platin- oder Porzellantiegel ca. 15 Minuten auf der Flamme eines Bunsenbrenners. Nach dem Erkalten löst man in verdünnter Salpetersäure und bestimmt das Gesamtchlor nach einer der üblichen Methoden.

Bei Anwendung des Kalkhydrates verläuft die Operation unter den günstigsten Bedingungen, weshalb dieses sich hauptsächlich empfiehlt.

C. Gilbert (Method. z. Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter usw., Tübingen 1899) hat noch verschiedene andere Methoden (Glühen mit Pyrolusit usw.) vorgeschlagen, auf welche ebenso wie auf die von Selkmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 98, 101) hier nur verwiesen werden kann.

Zum qualitativen Nachweis des Perchlorats löst Sjollema (Chem.-Ztg. 21, 44; 1897) 100 g des zu untersuchenden Chilisalpeters in 500 ccm Wasser, setzt zu einem aliquoten Teile der Lösung

feuchtes Silberoxyd im Überschuß hinzu und filtriert. Dann dampft er einen Teil des Filtrates zur Trockne ein und glüht. Der Glührückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels Silbernitratlösung auf Chlorid untersucht.

Fresenius und Bayerlein (Zeitschr. f. anal. Chemie 37, 501; 1898) empfehlen, zum Nachweis von Perchlorat das Verfahren von M. van Breukeleveen in folgender Weise auszuführen: Ungefähr 10—20 g einer guten Durchschnittsprobe des Salpeters werden in der gleichen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst und heiß filtriert. Von dem klaren Filtrat bringt man 4—6 Tropfen auf einen Objektträger, setzt ein paar Kryställchen Rubidiumchlorid hinzu, welche sich sehr rasch lösen, und färbt die Flüssigkeit durch Zumischen von wenig Kaliumpermanganatlösung deutlich weinrot. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Objektträger über einer kleinen Flamme zum Verdunsten gebracht, bis sich am Rande etwa 4 mm breite Krystallkrusten bilden, und beim Entfernen des Objektträgers von der Flamme in dem noch flüssigen Teil des Präparates kleine einzelne Kryställchen entstehen. Man hört nun mit dem Erwärmen auf, bringt unter das Mikroskop und beobachtet das Fortschreiten der Krystallisation in dem innersten Teil des Präparates. Bei Anwesenheit von Perchlorat finden sich neben den schön ausgebildeten farblosen Salpeterkrystallen tief rotviolett gefärbte Krystallindividuen von Rubidiumperchlorat in Form von schief abgestumnften Stäbchen, die oft sternförmig gruppiert sind, von an den beiden schmalen Seiten zugespitzten Rechtecken und zum weitaus größten Teil in äußerst charakteristischen Krystallskeletten.

b) Kalisalpeter[1]).

1. Feuchtigkeit, Stickstoff, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Sand werden wie beim Chilisalpeter bestimmt.

2. Der Stickstoff wird wie im Chilisalpeter bestimmt.

3. Kali. 10 g der fein geriebenen Substanz löst man in 500 ccm Wasser und dampft 50 ccm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure wiederholt zur Trockne ein, um das salpetersaure Kali in Chlorkalium umzuwandeln. Den Rückstand nimmt man dann mit Wasser auf, fällt die Salpetersäure mit Chlorbaryum, versetzt hierauf mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon usw. und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid in bekannter Weise (S. 38).

c) Kalksalpeter.

Der Stickstoff wird genau so bestimmt wie im Chilisalpeter und Kalisalpeter.

[1]) Vgl. Bd. I, S. 630 u. Bd. III, S. 103 ff.

XII. Schwefelsaures Ammoniak[1]).

1. Feuchtigkeit. 5 g fein geriebene Substanz werden bei 110° C im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Stickstoff. 10 oder 20 g Substanz werden in 500 resp. 1000 ccm Wasser gelöst, 25 ccm der Lösung (= $^1/_2$ g Substanz) in einen Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates pipettiert, 3 g Magnesia usta (kohlensäurefrei) und 150 ccm Wasser zugefügt, in gewöhnlicher Weise das Ammoniak abdestilliert und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen.

3. Prüfung auf Reinheit. Das schwefelsaure Ammoniak ist auf schädliche Rhodanverbindungen durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Eisenchlorid zu prüfen, worauf bei Vorhandensein von Rhodanammonium blutrote Färbung eintritt.

Auf Cyanverbindungen prüft man durch Versetzen der Lösung mit Natronlauge oder Kalilauge und Zufügen von Eisensulfat sowie Salzsäure und Eisenchlorid; Blaufärbung.

XIII. Kalkstickstoff.

1 g Substanz wird nach der Kjeldahlschen Methode oder nach Gunning aufgeschlossen und der Stickstoff wie gewöhnlich bestimmt. Ein 2 stündiges Kochen mit Phosphorschwefelsäure genügt, auch wenn der Inhalt des Aufschlußkölbchens noch schwarz gefärbt und nicht klar ist.

XIV. Kalisalze.

1. Feuchtigkeit. 5 g Substanz (fein gerieben) werden in einem bedeckten Platintiegel einige Zeit vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt, dann schwach geglüht (ca. 10 Min.), bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2. Kali. Für die Staßfurter Kalisalze soll nur Wasser zur Lösung angewandt werden. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der durch ein 1-mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt, ein aliquoter Teil der Lösung (100 ccm) heiß mit Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak usw. behandelt wie S. 38 u. Bd. I, S. 611 ff. oder S. 618 nach der Überchlorsäuremethode.

In Kainit und Chlorkaliumsalzen, in denen neben Chloriden nur wenig schwefelsaure Salze vorhanden sind, kann das Kali auch nach der abgekürzten Methode bestimmt werden (s. S. 39).

---

[1]) Vgl. auch den Abschnitt: „Gasfabrikation und Ammoniak" in diesem Bande.

3. Kalk und Magnesia. 10 g Substanz löst man in einem 500-ccm-Kolben in verdünnter Salzsäure, füllt zur Marke auf, versetzt 100 ccm der Lösung mit Ammoniak bis zur starken alkalischen Reaktion, erhitzt und fügt dann oxalsaures Ammoniak im Überschuß zu, um den Kalk auszufällen. Nach 12 stündigem Stehen wird filtriert, geglüht (zuletzt im Gebläse) und dann das Calciumoxyd gewogen.

Im Filtrat fällt man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium und Ammoniak die Magnesia, läßt 12 Stunden stehen und filtriert, glüht und wägt als pyrophosphorsaure Magnesia.

4. Chlor, Schwefelsäure, Sand werden in üblicher Weise bestimmt (s. S. 63 Chilisalpeter).

XV. Düngergemische.

(Ammoniaksuperphosphate, Kalisuperphosphate, Kaliammoniaksuperphosphate, Salpetersuperphosphate.)

1. Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden im Trockenschrank drei Stunden bei 100° C. getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten berechnet.

2. Phosphorsäure. Die wasserlösliche, zurückgegangene oder citratlösliche und Gesamtphosphorsäure wird wie in den reinen Superphosphaten bestimmt (S. 50 ff.).

3. Stickstoff. a) Der Stickstoff ist nur in Form von Ammoniak vorhanden.

Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten und sonstigen Mischdüngern, in denen Stickstoff als Ammoniak garantiert wird, ist in einem aliquoten Teil der Lösung (= 1 g Substanz entsprechend), welche man durch Ausschütteln von 20 g Substanz in 1 Liter Wasser (wie bei der Superphosphatanalyse S. 50) gewinnt, mit MgO auszuführen (vgl. S. 7). Der so bestimmte Stickstoff ist als „wasserlöslicher" Ammoniakstickstoff zu bezeichnen. (Beschlüsse d. XII. Hauptvers. d. Verb. d. landw. Versuchsst. i. D. R. 1898.)

b) Der Stickstoff ist in Form von Salpetersäure vorhanden.

Der Stickstoff wird nach Schlösing-Grandeau-Wagner (S. 7) oder nach einer der Reduktionsmethoden (S. 9 und 10) bestimmt.

c) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak- und Salpeterstickstoff vorhanden.

Soll der Ammoniakstickstoff und Salpeterstickstoff nicht getrennt bestimmt werden, so verfährt man nach einer der Reduktionsmethoden (S. 9 und 10), reduziert zunächst den Salpeterstickstoff und destilliert dann in gewöhnlicher Weise das gebildete Ammoniak ab;

man erhält auf diese Weise Ammoniak + Salpeterstickstoff. Bestimmt man dann durch Destillation mit Magnesia usta den Ammoniakstickstoff nach S. 7, so kann man aus der Differenz auch den Gehalt an Salpeterstickstoff feststellen.

d) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak, Salpeterstickstoff und organischem Stickstoff vorhanden.

Der Gesamtstickstoff wird nach Jodlbaur oder Förster bestimmt (S. 5 und 6). Sollten alle 3 Formen von Stickstoff getrennt bestimmt werden, so stellt man nach der oben angegebenen Weise noch den Gehalt an Ammoniak- und Salpeterstickstoff fest und berechnet die Menge des organischen Stickstoffs aus der Differenz: Gesamtstickstoff minus (Ammoniak- + Salpeterstickstoff).

4) Kali. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der fein zerriebenen Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrate werden 100 ccm zur Bestimmung des Kalis heiß mit Chlorbaryumlösung versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak in bekannter Weise weiter behandelt (s. S. 38).

XVI. Kalkdüngemittel.

Zu den wertbestimmenden Bestandteilen der Kalksteine ist auch die Magnesia zu rechnen und demzufolge bei der Untersuchung zu berücksichtigen.

Bei diesen Untersuchungen kommen in Betracht:

A. 1. Gebrannter Kalk in Stücken oder gemahlen.
   2. Gebrannter gelöschter Kalk.
   3. Gebrannte, oder gebrannte und gelöschte Graukalke (stark magnesiahaltige gebrannte Kalke).

B. 4. Kalkmergel und Tonmergel.
   5. Dolomitische Mergel.

C. 6. Gemische aus A und B in verschiedenem Verhältnis.

D. 7. Abfallkalke (Nebenprodukte der chemischen Industrie).

Als wertbestimmend für die Kalkdüngemittel ist in allen Fällen nur der Gehalt derselben an Kalk oder Magnesia in basisch wirkender Form zu betrachten. (Oxyd, Oxydhydrat, Carbonat, nicht die Verbindungen der genannten Basen mit anderen Säuren, Kalksulfat, Magnesia- und Kalksilikate).

Probenahme. Bei gebranntem Kalk in Stücken hat dieselbe in der Art zu geschehen, daß eine größere Anzahl von Brocken von verschiedenen Stellen des Haufens zu haselnußgroßen Stücken zerschlagen, aus der sorgfältig gemischten Probe eine Durchschnittsprobe von mindestens 500 g genommen und in eine trockene Flasche gefüllt und dicht verschlossen wird. Bei den übrigen Kalkdüngemitteln in gemahlener Form erfolgt die Probenahme nach den für

Düngemittel geltenden Vorschriften. Da Kalkdüngemittel, die Ätzkalk enthalten, namentlich in gemahlener Form, während des Transportes Wasser und Kohlensäure aufnehmen, so ist bei solchen die Probe bei loser Verladung nach Entfernung der oberen Schicht der Ladung, bei Verladung in Säcken aus der Mitte der Säcke zu entnehmen. Die Verpackung der Proben hat bei gebranntem Kalk und gelöschtem Kalk jedoch in dicht verschlossenen Flaschen, nicht in Büchsen zu erfolgen.

Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

Die Proben müssen möglichst schnell so weit zerkleinert werden, daß sie ein Millimetersieb passieren. Aus dem Durchgesiebten wird eine kleinere Probe so schnell als möglich durch ein Thomasmehlsieb gebracht und zur Analyse verwendet.

Untersuchung.

a) Bei Kalkdüngemitteln unter A 1 und 2 bekannter Herkunft mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5 Proz.) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen wie folgt ermittelt.

0,25 g werden mit etwa 200 ccm erwärmtem Wasser aufgeschüttelt, mit 25 oder 50 ccm titrierter Schwefelsäure versetzt (etwa $^{1}/_{5}$ normal), die Kohlensäure durch Kochen entfernt und die überschüssige Säure durch Natronlauge oder Barythydrat unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator ermittelt. Die Gehaltsberechnung wird ohne Rücksicht auf die vorhandene Menge Magnesia auf Calciumoxyd ausgeführt.

Bei Graukalken (A 3) ist außerdem eine Bestimmung des Gehaltes an Magnesia auszuführen und auf Grund derselben der Gehalt an Kalk in basisch wirkender Form zu berechnen.

Die Bestimmung des Wassergehaltes wird in Kalkdüngemitteln, die Ätzkalk oder Kalkhydrat enthalten, durch Glühen (von 1—2 g) im Rohr und Aufsaugen des Wassers in einem Chlorcalciumrohr (siehe König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., 1898, S. 107) ausgeführt, der Gehalt an Kohlensäure nach dem Gewicht oder volumetrisch ermittelt.

b) Bei Kalk- und Tonmergeln bekannten Ursprungs mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5 Proz. MgO) wird der Gehalt an wirksamen Bestandteilen durch Bestimmung der Kohlensäure und Umrechnung derselben auf kohlensauren Kalk oder nach der unter a) angegebenen Methode ermittelt. Bei dolomitischen Mergeln ist außerdem eine Bestimmung der Magnesia auszuführen und der Gehalt an solcher als Carbonat in Rechnung zu ziehen.

c) Bei Gemischen von Kalkdüngemitteln verschiedener Art (Ätzkalk, gelöschter Kalk mit Mergel) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen nach a) durch Titration bestimmt. Das

Wasser ist durch Glühen im Rohr, Kohlensäure gewichtsanalytisch oder volumetrisch zu ermitteln, bei Mischdüngern aus stark magnesiahaltigen Kalken außerdem noch Magnesia.

d) Abfallkalke (Nebenprodukte der chemischen Industrie) müssen auf das Freisein von pflanzenschädlichen Stoffen geprüft werden.

Dr. O. Förster (Landw. Versuchsst. 1908, 69) hat vorgeschlagen, zur Bestimmung der basisch wirkenden Stoffe in kalkhaltigen Düngemitteln Salzsäure zu verwenden, da die Resultate mit Schwefelsäure nicht einwandfrei seien.

Die mit Hilfe von Salzsäure vorgenommene Bestimmung der basisch wirkenden Bestandteile in kalkhaltigen Materialien, welche namentlich auch in der Bodenanalyse Verwendung findet, besteht in folgenden Operationen:

1. Die Probe wird nach der für Düngemittel allgemein geltenden Vorschrift zur Analyse vorbereitet.

2. Von der so vorbereiteten Probe werden bei Ätzkalken 4 oder 5 g, bei kohlensauren Kalken 8 oder 10 g in einen Meßkolben von 400 oder 500 ccm Inhalt hineingewogen, mit 200 bzw. 250 ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure unter öfterem Umschwenken mehrere Stunden kalt oder $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade behandelt. Hierauf wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und filtriert. Die Lösung hat nunmehr einen halbnormalen Säuregehalt.

3. Von der filtrierten Lösung werden 100 ccm, entsprechend 100 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure und 1 g Substanz bei Ätzkalken, oder 2 g bei kohlensauren Kalken, in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt hineinpipettiert, nach Zusatz des Indikators bis zum Eintreten des Farbenumschlags mit $^1/_2$-Normalnatronlauge und hierauf mit einem Überschuß von 1–2 ccm $^1/_2$-Normalsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und einige Minuten darin erhalten, bis die kleinen aufschäumenden Kohlensäureblasen verschwunden und durch die größeren Wasserdampfblasen verdrängt sind.

4. a) Wenn bei sehr reinen Materialien keine oder nur so geringe Ausscheidungen von Sesquioxyden, daß sie den Umschlag nicht beeinträchtigen, stattgefunden haben, kann mit $^1/_2$-Normallauge unmittelbar zurücktitriert werden. Die Anzahl der jetzt verbrauchten ccm $^1/_2$-Normallauge ist zu der unter 3 verbrauchten Laugenmenge hinzuzuzählen.

b) In der Regel aber ist es ratsam, die Lösung nach dem Erkalten mit kohlensäurefreiem Wasser auf 200 ccm aufzufüllen, zu filtrieren und von dem Filtrat 100 ccm zu Ende zu titrieren. Die hierfür verbrauchte Anzahl ccm $^1/_2$-Normallauge ist zu verdoppeln und der unter 3 verbrauchten Laugenmenge zuzuaddieren.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Die annähernde Neutralisation der salzsauren Lösungen ist deshalb sehr zu empfehlen, weil dadurch der größte Teil der Sesquioxyde ausgeschieden und durch die darauffolgende Filtration unschädlich

gemacht wird, so daß der Farbenumschlag in dem Filtrat in keiner Weise beeinträchtigt wird. Die Säure muß aber stets vorwalten, um der Ausscheidung von Calciumoxydhydrat und dessen Beseitigung durch die Filtration vorzubeugen. Von der Lösung, deren Herstellung unter 2 beschrieben ist, entsprechen 100 ccm — 100 ccm $^1/_2$ - Normalsäure. Für die Berechnung ist also für 1 g Substanz bei Ätzkalken, für 2 g bei kohlensauren Kalken die Anzahl der im ganzen verbrauchten ccm $^1/_2$ - Normallauge von 100 ccm $^1/_2$ - Normalsäure abzuziehen und der Rest mit 0,014 zu multiplizieren.

Beispiel:

a) Ätzkalk. Angewandt 100 ccm Lösung = 1 g Substanz = 100 ccm $^1/_2$ - Normalsäure. Verbraucht 33 ccm $^1/_2$ - Normallauge. 100 — 33 = 67 ccm $^1/_2$ - Normalsäure = 0,938 g CaO. Kalkgehalt = 93,8 Proz.

b) Kohlensaurer Kalk. Angewandt 100 ccm Lösung = 2 g Substanz = 100 ccm $^1/_2$ - Normalsäure. Verbraucht 36 ccm $^1/_2$ - Normallauge. 100 — 36 = 64 ccm $^1/_2$ - Normalsäure = 0,896 g CaO. Kalkgehalt = 44,8 Proz.

Zum Schluß macht Verfasser noch darauf aufmerksam, daß in den Beschlüssen des Verbandes über die Analyse der Kalkdüngemittel die Calciumsilikate wohl nur irrtümlich unter den nicht basisch wirkenden Verbindungen aufgeführt sind. Es bedarf wohl kaum des Hinweises auf die außerordentlich leichte Zersetzbarkeit der normalen Calciumsilikate, um die Notwendigkeit der Änderung dieses Passus zu begründen. Jedenfalls nehmen die Kalksilikate in der Analyse zweifellos eine Stelle unter den basisch wirkenden Bestandteilen ein; denn die durch Normalsäure entbundene Kieselsäure wird in ihrem Verhalten gegen Lauge nicht als Säure angezeigt. In einem hydratischen Kalksilikat mit 14,4 Proz. Kalk und 52,5 Proz. Kieselsäure konnte nach der eben beschriebenen maßanalytischen Methode der volle Kalkgehalt nach kurzer Einwirkung noch sehr stark verdünnter kalter $^1/_1$ N.-Salzsäure wiedergefunden werden, während die Zersetzung desselben Präparates, nachdem es $^1/_2$ Stunde lang im Gebläse geglüht war, etwas langsamer, aber schließlich doch ganz vollständig vor sich ging.

XVII. Weinbergschwefel

(s. a. Bd. I. S. 312).

Nach dem Beschluß des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. (XXIV. Hauptversammlung zu Dresden 1907. Versuchsst. Bd. 67) gestaltet sich die Untersuchung des Weinbergschwefels folgendermaßen:

1. „Die einzelnen Bestandteile einer Schwefellieferung zeigen erfahrungsgemäß auch bei Schwefeln einer Handelsqualität unter

sich Verschiedenheiten besonders im Feinheitsgrade. Für die Beurteilung der Durchschnittsqualität können daher nur Proben maßgebend sein, bei welchen die Abweichungen in den Einzelanteilen durch Mischung einer genügenden Anzahl kleiner Einzelproben aus den verschiedenen Teilen der Lieferung ausgeglichen sind. Die zur Prüfung einzusendende Menge soll mindestens 300 g betragen."

2. „Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades nach Chancel ist es notwendig, chemisch reinen, über Natrium destillierten Äther zu verwenden."

3. „Auch wenn chemisch reiner Äther verwendet wird, kann eine Übereinstimmung der Ergebnisse nur erreicht werden, wenn Apparate von gleichmäßigen Dimensionen benützt werden (zweckmäßig sind folgende, schon von Portele [Weinlaube, Bd. 24, S. 376] empfohlene Dimensionen: Gehalt bis zur Marke 100 bei 17,5° C [unterer Meniskus] 25 ccm, Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 = 175 mm, Länge des geraden Rohres 12,5 mm), wenn bei Ausführung der Bestimmungen nach dem Durchschütteln jede Erschütterung vermieden wird, und wenn bei einer einheitlichen Temperatur, und zwar bei 17,5°, gearbeitet wird."

4. „Die Ausführung der Chancelschen Bestimmung des Feinheitsgrades ist genau nach folgender Vorschrift auszuführen: Das zu untersuchende Schwefelpulver wird durch ein Sieb von 1 qmm Maschenweite durchgetrieben, um die Klümpchen, welche der Schwefel stets bei längerem Lagern bildet, zu verteilen. Von der nach dem Durchsieben gut gemischten Probe werden 5 g abgewogen. Der Schwefel wird zweckmäßig mit Hilfe eines Kartenblattes oder Pinsels in das Sulfurimeter gebracht, dann wird das Sulfurimeter mit Äther bis ungefähr zur Hälfte angefüllt und durch gelindes Klopfen die Luft aus dem Schwefelpulver entfernt. Ist dies erreicht, so füllt man den Apparat bis etwa 1 cm über dem Teilstrich 100 mit Äther an und schüttelt etwa 1 Minute sehr stark durch, um eine gleichmäßige Verteilung des Schwefels zu erreichen. Eine Ablesung erfolgt zunächst noch nicht. Nunmehr wird neuerdings genau 30 Sekunden in senkrechter Richtung kräftig durchgeschüttelt, das Instrument dann mittels eines Stativs genau senkrecht eingespannt und in ein mit Wasser von 17,5° C[1]) gefülltes Becherglas so eingesenkt, daß weder die Wandungen noch der Boden oder das eingesenkte Thermometer berührt werden. Der Schwefel setzt sich ziemlich rasch zu Boden; wenn sich die Höhe der Schwefelschicht nicht mehr ändert, und der darüber stehende Äther völlig klar erscheint, wird der Stand des Schwefels an der Skala abgelesen (halbe Teilstriche werden geschätzt). Die so abgelesene Zahl gibt direkt die Grade Chancel an.

---

[1]) Ist die Innehaltung der Temperatur nicht möglich, so muß die Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, angegeben werden. 2° C über der Normaltemperatur erhöhen die Angaben des Sulfurimeters beiläufig um 1 Feinheitsgrad.

Das Resultat der ersten Schüttelung ist meist zu hoch, die Schüttelung wird daher in der gleichen Weise jedesmal 30 Sekunden lang und noch 4 mal wiederholt. Das Mittel aus den vier letzten Ablesungen wird als dem Feinheitsgrade des Schwefelpulvers entsprechend angenommen.

Die ganze Operation ist nochmals mit einer neu abgewogenen Probe von genau 5 g in der beschriebenen Weise zu wiederholen und erst aus dem Resultate der doppelten Untersuchung das endgültige Mittel zu entziehen."

5. „Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades ist ein Analysenspielraum von 5° Chancel zu gewähren."

6. „Wenn bei dem Abschluß des Verkaufes ein Angebot von Schwefel verschiedenen Feinheitsgrades zugrunde lag, geschieht die Minderwertsberechnung wie folgt: Die Differenz zwischen den Preisen von je 100 kg Schwefel von dem nächst höheren und dem nächst niedrigeren Feinheitsgrad ist zu dividieren durch die Differenz zwischen den Feinheitsgraden selbst und so der Preis von 1° Chancel für 100 kg Schwefel festzustellen. Ist bei der Untersuchung ein über 5° Chancel geringerer Feinheitsgrad gefunden worden, als garantiert ist, so wird der Minderwert für 100 kg Schwefel ermittelt, indem man die Zahl der fehlenden Grade mit dem, wie beschrieben, gefundenen Preis von 1° Chancel multipliziert."

Im übrigen wird empfohlen, schon bei Abschluß der Schwefelkäufe in jedem Falle festzusetzen, welche Minderwertentschädigung bei nicht genügendem Feinheitsgrad der gelieferten Ware zu zahlen ist.

C. Anhang.

I. Vorschriften für Untersuchung der Fabrikate und Rohmaterialien der Düngerfabrikation im internationalen Großhandel

(vereinbart von der Internationalen Kommission für die Analyse der Kunstdünger und Futtermittel am V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903[1]).

a) Probenahme.

1. Unvorschriftsmäßige Proben sind seitens der Untersuchungsstationen zurückzuweisen, resp. ist dies auf den Untersuchungsattesten zu vermerken.

2. Vorschriftsmäßige Proben sind nur solche, welche auf der letzten Bahn- oder Schiffsstation bei der Entladung in Gegenwart von Zeugen beider Parteien oder durch einen vereideten Sachver-

[1]) Mitgeteilt von Dr. M. Ullmann, Hamburg-Horn.

ständigen unter Beobachtung nachfolgender Vorschriften genommen sind.

3. Bei Fabrikaten ist aus jedem zehnten Sack, bei loser Verladung von mindestens 10 verschiedenen Stellen Probe mittels Probestechers zu nehmen.

4. Bei Rohmaterialien, die in Schiffsladungen ankommen, wird jedes fünfzigste Entladungsgefäß (also 2 Proz.) auf den Probehaufen gestürzt, und wird davon nach der ersten Feinung auf mindestens Haselnußgröße Probe genommen zur Wasserbestimmung, von dem ganz gefeinten Material wie bei Fabrikaten zur Gehaltsbestimmung.

5. Die Proben müssen lose in feste, reine und völlig trockene Glaßgefäße geschüttet werden und ca. 300 g Gewicht haben.

6. Es sind mindestens je drei Proben zu ziehen und luftdicht mit den Siegeln der Probenehmer zu verschließen.

7. Die Etikette ist mit denselben Siegeln zu befestigen und mit der Namensunterschrift der Probenehmer zu versehen.

8. Die Proben sind an einem kühlen, dunklen und trockenen Orte aufzubewahren.

9. Bei Substanzen von ungleicher Zusammensetzung muß der Füllung der Probeflaschen eine genügende Zerkleinerung und Mischung vorangehen.

b) Vorbereitung der Proben.

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

3. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bestimmt werden.

4. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

II. Analysenmethoden.

a) Wasserbestimmung.

Es werden 10 g Substanz angewandt; das Trocknen erfolgt bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht; bei Gips enthaltenden Substanzen drei Stunden lang.

Für Kalisalze gelten die Bestimmungen des Verkaufssyndikats der Kaliwerke zu Leopoldshall-Staßfurt.

b) Bestimmung des Unlöslichen.

Es werden 10 g Substanz angewandt:

1. bei Lösung in Mineralsäuren nach Unlöslichmachung der SiO_2 der Rückstand geglüht.

2. bei Lösung in Wasser der Rückstand bei 100° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

c) Bestimmung der Phosphorsäure.

Herstellung der Lösungen.

1. Bei wasserlöslicher Phosphorsäure werden 20 g Substanz in einer Literflasche mit ca. 800 ccm Wasser 30 Minuten lang ausgeschüttelt und dann bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen von sogenannten Doppelsuperphosphaten müssen vor Fällung der Phosphorsäure unter Zusatz von Salpetersäure gekocht werden, um vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 ccm Lösung des Superphosphates sind 10 ccm konz. Salpetersäure zu verwenden.

NB. Soll in Superphosphaten der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure ermittelt werden, so hat dies nach Petermann zu geschehen.

2. Bei Gesamt-P_2O_5 werden 5 g Substanz mit Königwasser[1]) oder 20 ccm Salpetersäure und 50 g konz. Schwefelsäure 30 Minuten lang gekocht und auf 250 ccm aufgefüllt.

3. Bei Thomasphosphat: Phosphorsäure[2]).

a) Citronensäurelösliche Phosphorsäure.

Es werden 5 g Substanz angewandt und in einem 500-ccm-Kolben, welcher zur Verhütung des Festsetzens der Substanz mit 5 ccm Alkohol beschickt ist, mit 2 proz. Citronensäurelösung[3]) $^1/_2$ Stunde in einem Rotierapparat mit 30—40 Touren per Minute bei $17^1/_2$° C ausgeschüttelt.

b) Gesamt-Phosphorsäure[4]).

Es werden 10 g Substanz angewandt und in einem 500- oder 1000-ccm-Kolben mit einigen (ca. 5) ccm Wasser durchfeuchtet, sodann mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 30 Minuten lang unter häufigem Umschwenken gekocht und bis zur Marke aufgefüllt.

---

[1]) Siehe Schlußtabelle S. 77.

[2]) Thomasphosphatmehle, in denen dem Augenscheine nach noch gröbere Teile vorhanden sind, werden durch ein 2-mm-Sieb abgesiebt, die auf dem Siebe verbleibenden etwa zusammengeballten Teile durch leichtes Zerdrücken auf dem Sieb verteilt. Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in dem durch das Sieb gefallenen Teile ausgeführt, das Ergebnis unter Berücksichtigung der groben Teile berechnet.

[3]) Siehe Schlußtabelle S. 77.

[4]) Soll eine Feinmehlbestimmung ausgeführt werden, so ist ein Sieb von 0,17 mm Maschenweite (Nr. 100, Amandus Kahl, Hamburg) anzuwenden.

Untersuchung der Lösungen.

1. Molybdänmethode, nach Fresenius und P. Wagner.
2. Citratmethode.
3. Freie Säure.

a) Für Gesamtmenge der freien Säuren: Die wäßrige Lösung wird mit Methylorange versetzt und mit Natronlauge titriert.

b) Für freie Phosphorsäure in alkoholischer Lösung auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen.

Die angewandte Methode ist anzugeben.

d) Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

Diese hat nach der Methode von Eugen Glaser unter Berücksichtigung der Verbesserungen von R. Jones oder, sofern es sich um die Bestimmung der Tonerde handelt, nach Henri Lasne zu erfolgen.

Die befolgte Methode ist anzugeben.

e) Bestimmung des Stickstoffs.

1. **Salpeterstickstoff.** Es ist nur die Anwendung direkter Methoden zulässig.

a) Reduktionsmethoden nach Böttcher[1]), Ulsch, Devarda und Kjeldahl-Jodlbaur.

b) Gasvolumetrische Methoden:
Lunge, Schlösing-Grandeau.

2. **Ammoniakstickstoff.** Die Bestimmung hat durch Destillation mit Magnesia zu erfolgen; bei Ammoniaksuperphosphaten ist die sub c) 1 angeführte Lösung zu benutzen.

3. **Gesamtstickstoff.** Dieser ist bei Gegenwart von Nitraten nach Kjeldahl-Jodlbaur zu ermitteln.

4. **Organischer Stickstoff.** Die Bestimmung hat bei Abwesenheit von Nitraten und Ammoniaksalzen nach Kjeldahl oder durch Verbrennung mit Natronkalk zu erfolgen.

f) Bestimmung des Kalis.

Diese hat mittels Platinchlorid oder Überchlorsäure zu erfolgen. Die benutzte Methode ist anzugeben.

---

[1]) Früher auch als Kühnsche Methode bezeichnet. Siehe Landw. Versuchsstationen **41**, 165, 370; 1892.

g) Bestimmung von Kalk und Magnesia.

Diese kann bei Düngekalk und Kalkmergel durch die Titrationsmethode Tacke[1]) oder nach üblicher Methode gewichtsanalytisch erfolgen. Die befolgte Methode ist anzugeben.

h) Tabelle für eine einheitliche Nomenklatur chemischer Reagenzien und Apparate.

Nr.	Bezeichnungen	Spez. Gewichte und Gehalte.
1	Schwefelsäure	1,40 = 50 Tl. H_2SO_4
2	Konz. Schwefelsäure .	1,84 = 100 - -
3	Salpetersäure	1,20 = 32 - HNO_3
4	Konz. Salpetersäure . .	1,52 = 100 - -
5	Salzsäure	1,12 = 24 - HCl
6	Konz. Salzsäure . . .	1,20 = 39 - -
7	Ammoniak	0,96 = 10 - NH_3
8	Konz. Ammoniak . . .	0,91 = 25 - -
9	Königswasser	1,12 = 3 - Salzsäure 1,20 = 1 - Salpetersäure
10	Citronensäure	20 g reine krystallis. Säure per 1 Liter
11	Rotierapparat	30—40 Umdrehungen per 1 Minute
12	Schüttelapparat . . .	150 Touren per 1 Minute

[1]) Siehe Landw. Versuchsstationen **3**, 76; **4**, 8.

Futterstoffe.

Von

Dr. F. Barnstein in Leipzig-Möckern.

A. Untersuchung der Kraftfuttermittel.

Die Probenahme. Bei Ölkuchen hat die Probenahme in der Weise zu erfolgen, daß mehrere ganze Kuchen an verschiedenen Stellen der Partie entnommen, dieselben sodann in etwa walnußgroße Stücke zerschlagen werden und aus der so zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung die Analysierprobe gezogen wird.

Bei Körnern, Mehlen, Kleien u. dgl. geschieht die Probenahme, sofern die Futtermittel in Säcke verpackt sind, am besten vermittelst eines Probestechers, welcher in die liegenden Säcke in verschiedene Schichten einzuführen ist.

Es ist auch zulässig, eine Anzahl Säcke zu stürzen, auf reiner Unterlage deren Inhalt zu mischen und von verschiedenen Stellen des Haufens die Untersuchungsprobe mittels einer Schaufel oder eines Probestechers zu entnehmen.

Bei Rohmaterialien, die in Schiffsladungen ankommen, wird jedes fünfzigste Entladungsgefäß (also 2 Proz.) auf den Probehaufen gestürzt und davon nach der ersten Feinung auf mindestens Haselnußgröße Probe genommen.

Von dem erhaltenen Durchschnittsmuster sind 100—200 g mittels einer geeigneten Mühle so weit zu zerkleinern, daß das Mehl durch ein 1-mm-Sieb geschlagen werden kann. Bei einigen Futtermitteln, namentlich Palmkernmehl, ist eine noch weitergehende Mahlung erwünscht. Man erreicht dieselbe mittels der Dreefsschen Mühle, die nach den Angaben von Märcker vom Mechaniker Dreefs in Halle konstruiert worden ist.

Bei der chemischen Untersuchung der Futtermittel sind die Bestimmungen von Wasser, Fett, Protein, Asche, Rohfaser und stickstofffreien Extraktstoffen von besonderer Wichtigkeit.

Die Wasserbestimmung geschieht für die Zwecke der Handelsanalyse hinlänglich genau, wenn ca. 5 g des Futtermehles in kleinen, etwa 6 cm hohen Bechergläschen von ca. 3 cm Durchmesser drei

Stunden im Wassertrockenschrank bei 95—100° erhitzt werden. Leinkuchenmehl darf nur 1 Stunde im Trockenschrank verbleiben. Man läßt darauf im Exsikkator erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust.

Das Trocknen der Futtermittel nach der hier angeführten Methode darf weder bei höherer Temperatur als 95—100° erfolgen, noch soll dasselbe wesentlich länger dauern, als angegeben wurde, namentlich wenn die Trockensubstanz zur Fettbestimmung benutzt werden soll; es würde sonst einerseits eine Oxydation des Fettes (besonders bei Mohn- und Leinkuchenmehlen), andererseits eine teilweise Verflüchtigung desselben (bei Schlempen, Leinkuchenmehl) zu befürchten sein.

Handelt es sich darum, den Wassergehalt der Substanz ganz genau festzustellen, so erhitzt man die Futtermittel bei 100—102° in sogenannten Liebigschen Enten im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom, welchen man zuvor durch ein Trockensystem geleitet hat, bis zur Gewichtskonstanz.

Zur **Fettbestimmung** füllt man die nach den vorstehenden Angaben vorgetrocknete Substanz in Papierhülsen (von Schleicher und Schüll, Düren), schließt die Hülse durch einen Bausch von entfetteter Watte und bringt sie sodann in einen Soxhletschen Extraktionsapparat, den man mit einer genügenden Menge Äther beschickt und im Wasserbad bis zum lebhaften Sieden der Äthers erwärmt. Die Extraktion ist bei den gewöhnlichen Futtermitteln in spätestens 12 Stunden beendet; nur bei den Rückständen von der Fabrikation ätherischer Öle (Kümmel, Fenchel, Anis, Koriander usw.) ist eine längere, mindestens 36 Stunden dauernde Extraktion angezeigt. Man destilliert sodann den Äther ab, trocknet den Rückstand 1—2 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt nach dem Erkalten. — Falls auf die Feststellung des Wassergehalts kein Gewicht gelegt wird, kann die im Schiffchen abgewogene lufttrockene Substanz direkt in die Extraktionshülsen eingeführt und mit diesen 3 Stunden getrocknet werden.

Nach den auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903, getroffenen Bestimmungen ist als Extraktionsmittel für Fett ausschließlich von Wasser und Alkohol befreiter Äther zu benutzen.

Es muß bemerkt werden, daß der als „Fett“ bezeichnete Ätherextrakt nicht nur aus Neutralfetten und Fettsäuren besteht, sondern auch andere nicht fettartige Stoffe (Farbstoffe, wachsartige Verbindungen, organische Säuren, Kohlenwasserstoffe usw.) enthält.

C. Beger hat festgestellt (Chem.-Ztg. 26, 112; 1902), daß bei einigen Futterstoffen (besonders bei Kleber, sodann auch bei Malzkeimen, Biertrebern, Mohnkuchen, Schlempe, Fleischmehl) das Fett durch direkte Extraktion mit Äther nicht vollständig herausgezogen werden kann und schlägt deshalb vor, den Fettgehalt dieser Futterstoffe namentlich bei wissenschaftlichen Versuchen nach dem Ver-

fahren von Dormeyer zu bestimmen. Hiernach werden 3—5 g Substanz mit 1 g Pepsin (von Merck), 480 ccm Wasser und 20 ccm 25 proz. Salzsäure bei 37—40° während 24 Stunden der Verdauung ausgesetzt, das Unlösliche abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und mit Äther extrahiert. Das Filtrat wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand dem Extrakt des Unlöslichen beigefügt. Die Filtration der Pepsinlösung erfolgt mittels Saugpumpe durch die mit Papierfilter und fein gezupften Asbest belegte Siebplatte eines Porzellantrichters.

Zu einer raschen Orientierung über den annähernden Fettgehalt der Futtermittel benutzt Loges folgendes Verfahren (Landw. Vers.-Stat. 64, 28): 5 g des feinstgepulverten (event. vorgetrockneten) Materials werden mit 100 ccm wasserfreiem Äther in einer zylindrischen Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel eine halbe Stunde lang im Wagnerschen Rotierapparat behandelt. Nach dem Ausschütteln ist durch ein Faltenfilter von solcher Größe, daß die ganze Äthermenge auf einmal aufgegossen werden kann, in ein gut bedecktes Gefäß zu filtrieren. Von dem Filtrat werden 50 ccm in ein Fettkölbchen gebracht, der Äther abdestilliert und das Fett nach dem Trocknen gewogen.

Für die Beurteilung des **Frischezustandes** der Ölkuchen und Ölkuchenmehle ist es erwünscht, den Gehalt derselben an freien Fettsäuren zu kennen. In der Mehrzahl der Fälle genügt es, den bei der Fettbestimmung erhaltenen Ätherextrakt in Äther aufzulösen und die darin enthaltenen Fettsäuren durch Titration mit alkoholischer $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge zu ermitteln. Man wähle Phenolphtalein als Indikator und titriere bis zur bleibenden Rotfärbung (1 ccm $^1/_{10}$ N.-L. = 0,0284 g Ölsäure). Die Titration kann auch mit wäßriger Natronlösung, z. B. mit der zur Stickstoffbestimmung dienenden Lauge, ausgeführt werden, wenn die ätherische Fettlösung zuvor mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt wird.

Da beim Trocknen der Futtermittel und des Ätherextrakts die freien Fettsäuren sich zum Teil verflüchtigen oder durch Aufnahme von Sauerstoff Oxydationsverbindungen des Fettes entstehen können, so ist für genauere Bestimmung der Fettsäuren das nicht getrocknete Futtermittel zu verwenden. Zu diesem Zwecke werden 10 g mit 100 ccm Äther 3 Stunden digeriert (bei Verwendung eines Schüttelapparates nur $^1/_2$—1 Stunde) und 25 ccm des erhaltenen Ätherauszuges wie oben titriert.

Die zuletzt angeführte Methode der Fettsäurebestimmung ist besonders bei Palmkern- und Kokoskuchenmehl sowie bei allen länger gelagerten Futtermitteln angezeigt. Nach diesem Verfahren werden die freien flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren bestimmt, die oben angeführte Methode ergibt nur die freien nicht flüchtigen Fettsäuren.

Zur Bestimmung des **Rohproteins** wird der Stickstoffgehalt der Futtermittel nach der Methode von Kjeldahl oder Gunning-Atter-

berg, wie unter „Düngemittel“, Seite 4 ff. beschrieben, festgestellt. Zur Aufschließung verwendet man von den Ölkuchenmehlen 1 g, von Kleien, Trebern, Schlempen ca. 1,5 g Substanz. Von sehr stickstoffreichen Futtermitteln, wie Fleischmehl, Kleber usw., schließt man 2—3 g mit ca. 30—40 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber auf, verdünnt mit Wasser, füllt nach dem Erkalten auf 500 auf und bestimmt in 100 ccm den Stickstoffgehalt. Einige Futtermittel, wie Schlempen, Treber, Kleien, pflegen anfänglich beim Aufschließen mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure stark zu schäumen. In solchen Fällen ist es rätlich, vor Beginn des Erhitzens eine geringe Menge Paraffin — ein linsengroßes Stück genügt vollständig — in den Aufschlußkolben zu bringen.

Die erhaltene Stickstoffmenge wird mit 6,25 multipliziert und das Produkt als „Rohprotein“ bezeichnet. Die Multiplikation mit 6,25 gründet sich auf die Annahme, daß das Pflanzeneiweiß 16 Proz. Stickstoff enthält. Man hat jedoch gefunden, daß der Stickstoffgehalt höher liegt (zwischen 16,38—18,73 Proz.), und sind demgemäß verschiedene Faktoren in Vorschlag gebracht worden, deren Produkt den Proteingehalt genauer zum Ausdruck bringen würde; bis jetzt sind dieselben aber noch nicht in Aufnahme gekommen.

Die als „Rohprotein“ bezeichneten stickstoffhaltigen Stoffe bestehen hauptsächlich aus Eiweiß, Amidoverbindungen, Alkaloiden usw. Für die Untersuchung der Futtermittel ist namentlich die Bestimmung des Eiweißes von Wichtigkeit, welche nach folgender von Stutzer gegebenen Vorschrift ausgeführt wird. 1—2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt bzw., bei stärkemehlhaltigen Stoffen, 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt, dann mit 0.3—0,4 g aufgeschlämmtem Kupferoxydhydrat[1]) versetzt, nach dem Erkalten filtriert, der Filterrückstand mit Wasser ausgewaschen und samt Filter nach der Kjeldahlschen Methode mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber aufgeschlossen und das Ammoniak abdestilliert. Der geringe Stickstoffgehalt des Filters kann meist vernachlässigt werden.

Enthält die Substanz Alkaloide, so hat man sie vor der Behandlung mit Kupferoxyd zunächst mit 100 ccm absolutem Alkohol,

[1]) Dasselbe wird nach folgender Vorschrift bereitet:

100 g Kupfervitriol werden in 5 l Wasser gelöst, die Lösung mit 2,5 g Glycerin und darauf so lange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Der Niederschlag von Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, darauf wieder mit Wasser, welches pro 1 5 g Glycerin gelöst enthält, aufgeschlämmt und durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren von Alkali vollständig befreit. Der Filterrückstand wird sodann wied r mit Wasser, dem man 10 % Glycerin zugesetzt hat, angerieben und mit dieser Mischung so weit verdünnt, daß der Brei mit einer Pipette aufgesogen werden kann. Man bestimmt sodann den Kupfergehalt durch Eintrocknen eines abgemessenen Volumens und Glühen des Rückstandes. Die Verdünnung wählt man zweckmäßig so, daß 20 oder 25 ccm des Kupferoxydbreis die oben angegebene Menge von Kupferoxydhydrat enthalten.

welchen man mit einigen Tropfen konzentrierter Essigsäure angesäuert hat, 10 Minuten im Wasserbad zu digerieren, darauf die alkoholische Flüssigkeit nach dem Absetzen des Ungelösten vorsichtig durch ein Filter abzugießen, so daß von dem Bodensatz nichts oder nur sehr wenig auf das Filter kommt. Darauf wird der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt und, wie oben angegeben, weiter behandelt. Bei denjenigen Futtermitteln, welche reich an phosphorsauren Alkalien sind (Ölkuchenmehle, Kleien), fügt man zur Abkochung vor dem Zusatz des Kupferoxydbreis 1 ccm Alaunlösung (1 : 10) hinzu. Hierdurch wird das Kali an Schwefelsäure gebunden und dadurch unfähig gemacht, Eiweißstoffe aufzulösen und der Ausfällung zu entziehen.

Um den Zusatz von Alaunlösung sowie die langwierige Darstellung des Kupferoxydbreis zu ersparen, ist vom Verfasser eine in ihren Grundzügen von O. Kellner angegebene Methode der Eiweißbestimmung ausgearbeitet worden, welche von der Stutzerschen sich dadurch unterscheidet, daß nicht fertiges Kupferoxydhydrat hinzugefügt, sondern dasselbe in der eiweißhaltigen Flüssigkeit erzeugt wird. Zu der mit Wasser gekochten bzw. mit heißem Wasser digerierten Substanz werden zunächst 25 ccm einer Kupfersulfatlösung hinzugegeben, die pro 1 Liter 60 g $CuSO_4 + 5\,H_2O$ enthält. Darauf fügt man langsam unter Umrühren 25 ccm verdünnte Natronlauge (12,5 : 1000) hinzu, läßt absetzen und verfährt im übrigen wie bei Stutzer. Die Konzentration von Kupfervitriollösung und Natronlauge ist so gewählt, daß nicht alles Kupfer durch die Lauge ausgefällt wird, der entstehende Niederschlag aber ebensoviel wirksames Kupferoxydhydrat enthält, als nach der Stutzerschen Methode angewandt wird.

Als ein Vorzug der Methode verdient hervorgehoben zu werden, daß der Niederschlag sich rascher und vollständiger abzusetzen pflegt wie bei Stutzers Verfahren. Die nach beiden Untersuchungsmethoden erhaltenen Zahlen stimmen bei den meisten Futtermitteln überein; nur bei denjenigen vegetabilischen Stoffen, welche Alkaloide oder sonstige Stickstoffverbindungen von basischem Charakter (Amide und Säureamide) enthalten, wird nach der zuletzt erwähnten Methode eine geringe Menge Stickstoff mehr ausgefällt als nach Stutzer (nach Untersuchungen des Referenten höchstens 0,2 Proz. N). Näheres hierüber siehe Landw. Vers.-Stat. 54, 327.

Bei stärkemehlhaltigen Futtermitteln, bei welchen das Auswaschen des kupferhaltigen Niederschlags sehr langwierig ist, bestimmt man den Nicht-Eiweiß-Stickstoff nach einem Verfahren von O. Kellner vorteilhaft in der Weise, daß 10 g des Futtermittels mit 250 ccm schwach mit Essigsäure angesäuertem 40 proz. Alkohol in einem 500-ccm-Kolben 1 Stunde im heißen Wasserbad digeriert werden. Darauf füllt man mit 40 proz. Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt um, filtriert, mischt 100 ccm des Filtrats mit 25 ccm Kupfervitriollösung und 25 ccm Natronlauge von der oben angegebenen Konzen-

tration, füllt wiederum bis zur 200-ccm-Marke auf, filtriert nach gründlichem Durchmischen; darauf werden 100 ccm (= 1 g Substanz) zunächst mit wenig Schwefelsäure vorsichtig eingedampft und sodann mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter Zugabe von ca. 1 g Quecksilber aufgeschlossen. Der Stickstoff wird sodann in üblicher Weise bestimmt und durch Multiplikation mit 6,25 in „Nichteiweißartige Stickstoffsubstanz“ umgerechnet. Rohprotein — Nichteiweißartige Stickstoffsubstanz = Reinprotein.

Zur Bestimmung des **verdaulichen Proteins** wird die von Stutzer eingeführte, von Kühn und Kellner verbesserte Methode der Verdauung durch sauren Magensaft angewandt.

Die Bereitung der Verdauungsflüssigkeit geschieht nach folgender Vorschrift:

Die Schleimhaut von 10 Schweinemagen wird mit der Schere in feine Streifen zerschnitten, mit 49 Liter Wasser und 1 Liter $12^1/_2$ proz. Salzsäure übergossen und unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage in kühlem Raume digeriert. Die Flüssigkeit wird hierauf durch ein Flanellsäckchen abgegossen und schließlich durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. Zur Konservierung fügt man der Verdauungsflüssigkeit $^1/_2$ Proz. Chloroform hinzu und bewahrt sie in verschlossenen Gefäßen im Dunkeln auf.

Zur Verdauung werden 2 g der zu untersuchenden Substanz mit 500 ccm Verdauungsflüssigkeit übergossen und in einem Wasserbade (oder Brutschrank) auf 37—38° erwärmt. Nach ca. 12 Stunden werden 10 ccm einer $12^1/_2$ proz. Salzsäure zugesetzt, ebenso nach 24 Stunden und 36 Stunden, so daß der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure nach dieser Zeit 1 Proz. beträgt. Nach weiteren 12 Stunden filtriert man die Verdauungsflüssigkeit von der nicht gelösten Substanz ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und bestimmt den Gehalt an unverdautem Stickstoff, indem man die Substanz samt Filter (dessen Stickstoffgehalt bekannt sein muß) mit 30 ccm Schwefelsäure nach Kjeldahl (S. 2) verbrennt. Es ist auch gestattet, die Hälfte der in Anwendung kommenden Salzsäure bei Beginn der Verdauung, die andere Hälfte nach 24 Stunden hinzuzugeben. Während der Verdauung ist häufig umzurühren und die Verdauungsflüssigkeit durch Bedecken des Gefäßes vor Verdunstung zu bewahren.

K. Wedemeyer hat ein Verfahren mitgeteilt, bei welchem der Magensaft durch käufliches Pepsin ersetzt wird (Vers.-Stat. 1899, S. 375). Das Pepsin muß der Forderung des Deutschen Arzneibuches III entsprechen, welche lautet, wie folgt: „Von einem Ei, welches 10 Minuten im kochenden Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerteilten Eiweißes werden mit 100 ccm warmem Wasser von 50° und 10 Tropfen Salzsäure (25 proz.) gemischt und dann 0,1 g Pepsin hinzugefügt. Wird dann das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln eine Stunde bei 45° stehen gelassen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen

verschwunden sein." Löst sich das Pepsin in 0,5 proz. Salzsäure nicht ganz klar auf, so ist zu filtrieren.

Zur Ausführung der Verdauung gibt Wedemeyer folgende Vorschrift:

„2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 490 ccm einer klaren Lösung übergossen, welche 1 g Pepsin und 10 ccm 25 proz. Salzsäure enthält. Das Glas wird mit einer Platte bedeckt und bei 37—40^0 unter häufigem Umrühren 48 Stunden digeriert. Nach 24 Stunden werden dann nochmals 10 ccm 25 proz. Salzsäure hinzugefügt und dadurch der Salzsäuregehalt auf 1 Proz. gebracht. Nach Beendigung der Verdauung wird die ungelöste Substanz auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt und mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und darauf mit Alkohol, zuletzt mit Äther erschöpfend ausgewaschen. Die ungelöste Substanz zusammen mit dem Filter dient dann zur Stickstoffbestimmung."

Einige Futtermittel, wie die Rückstände der Umbelliferensamen (Kümmel, Anis, Koriander, Fenchel) müssen längere Zeit (84 Stunden) mit Magensaft oder Pepsinlösung digeriert werden (Vers-Stat. 44, 188 ff.).

Die Bestimmung der **Rohfaser** wird nach einer von Henneberg und Stohmann angegebenen Vorschrift (Weender-Methode) wie folgt ausgeführt.

3,4 g Substanz (entsp. ca. 3 g Trockensubstanz) werden in einer Porzellanschale (sog. Rohfaserschale, bei welcher das Niveau von 200 ccm Flüssigkeit durch eine eingebrannte Marke angegeben ist) mit 50 ccm 5 proz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser unter Ersatz des verdunstenden Wassers $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Darauf läßt man absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit in ein Becherglas und kocht den Rückstand $^1/_4$ Stunde lang mit destilliertem Wasser, gießt nach dem Absetzen in dasselbe Becherglas ab und wiederholt das Verfahren noch einmal. Die im Becherglas gesammelte Flüssigkeit überläßt man zur Sedimentierung mitgerissener Rohfaserteilchen einige Zeit der Ruhe; darauf hebert man den größten Teil derselben ab, ohne den Bodensatz aufzurühren und gießt den Rest zusammen mit dem Inhalt der Porzellanschale durch ein Filter. Der Filterrückstand wird durch Aufgießen von heißem Wasser flüchtig ausgewaschen und sodann mit 200 ccm $1^1/_4$ proz. Kalilauge in die Schale zurückgespült; darauf wird wieder $^1/_2$ Stunde und zweimal mit Wasser je $^1/_4$ Stunde gekocht, das Ungelöste quantitativ auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, heißem Alkohol und darauf mit Äther erschöpfend ausgewaschen, getrocknet und im verschlossenen Wägegläschen sofort gewogen. Der Aschengehalt der Rohfaser wird in Abzug gebracht, bei genaueren Untersuchungen ist auch der Proteingehalt der Rohfaser zu berücksichtigen.

Für die Bestimmung der Rohfaser in den Umbelliferensamenrückständen nach der Weender-Methode ist nach den Untersuchungen

von Uhlitzsch eine vorherige gründliche Entfettung unbedingt erforderlich.

Ein Verfahren der Rohfaserbestimmung, welches weit rascher zum Ziele führt als die Weender-Methode, ist von Gabriel (Zeitschrift f. physiol. Chem. **16**, 270) beschrieben worden. Er vereinigt zwei von Lange und Hönig angegebene Rohfaserbestimmungsmethoden, indem er 2 g Substanz mit 60 ccm Glycerinkalilauge (33 g Ätzkali in 1 Liter Glycerin gelöst) in einem Erlenmeyerkolben bis auf 180° erhitzt, auf 140° abkühlen läßt, den Inhalt des Kolbens in eine Schale mit 200 ccm siedendem Wasser gießt, nach Umrühren und Absetzen des Niederschlags die Flüssigkeit durch einen mit

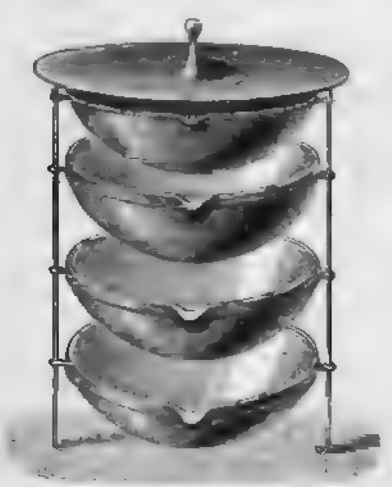


Fig. 3.

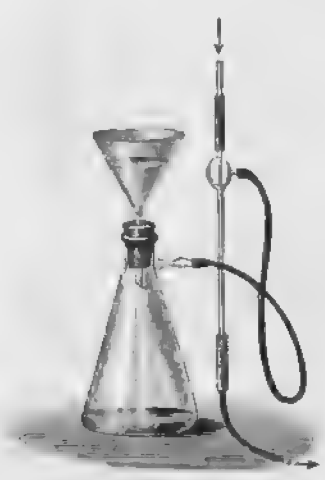


Fig. 4.

Leinwand überspannten Heber abzieht und den Niederschlag zweimal mit 200 ccm Wasser, zuletzt unter Zusatz von 5 ccm 25 proz. Salzsäure aufkocht. Darauf wird derselbe auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Sowohl die nach der Weender-Methode wie die nach dem Gabrielschen Verfahren dargestellte Rohfaser ist nicht reine Cellulose, sondern enthält neben asche- und stickstoffhaltigen Bestandteilen eine gewisse Menge von Pentosanen, welche bei genaueren Untersuchungen gesondert bestimmt und in Abzug gebracht werden müssen.

Von König ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches eine fast pentosanfreie Rohfaser liefert. Es wird, wie folgt, beschrieben (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, S. 3 u. ff.).

Je 3 g lufttrockene (d. h. 5–14 Proz. Wasser enthaltende) Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 ccm Inhalt

gebracht, mit 200 ccm Glycerin von 1,230 spez. Gew., welches 20 g konzentrierte Schwefelsäure pro 1 Liter enthält, vermischt, die Schale in einen Dampftopf gestellt und genau 1 Stunde bei 137° erhitzt. Darauf läßt man auf 80—100° erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200 bis 250 ccm siedend heißem Wasser, kocht nochmals auf und filtriert heiß durch ein Asbestfilter unter Anwendung einer Wasserstrahlpumpe. Sodann wäscht man den Filterrückstand mit 300—400 ccm heißem Wasser und zuletzt mit warmem Alkohol

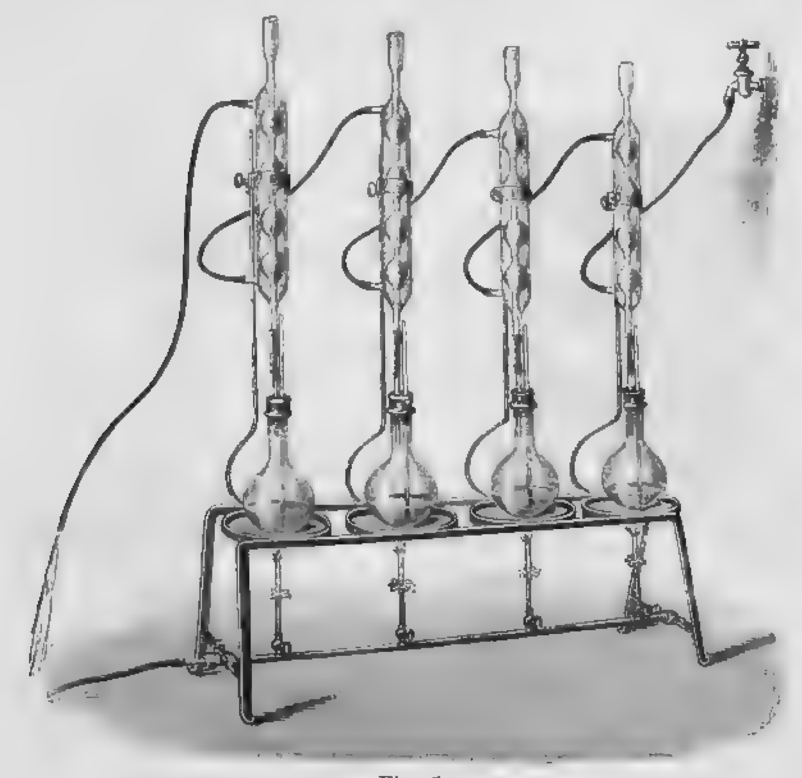


Fig. 5.

und einem erwärmten Gemisch von Alkohol und Äther, bringt ihn mit dem Asbest in einen Platintiegel, trocknet bei 105—110° und wägt. Endlich wird die Rohfaser vollständig verascht und der Tiegel wieder gewogen. Die Differenz zwischen beiden Wägungen gibt die Menge der aschefreien Rohfaser an.

Die in Fig. 3 veranschaulichte Anordnung gestattet, mehrere Bestimmungen nebeneinander auszuführen. Das Gestell paßt in einen Dampftopf von ca. 25 cm Höhe und 20 cm lichter Weite. Um zu verhindern, daß das am Deckel des Dampftopfes kondensierte

Wasser in die obere Schale tropft und die Konzentration des Glycerins fehlerhaft beeinflußt, ist die Schale mit einem schwach gewölbten Deckel zu bedecken. Die Behandlung im Dampftopf ist vorzuziehen, weil sie gleichmäßigere Resultate liefert.

Zur schnellen Filtration dient die durch Fig. 4 dargestellte Vorrichtung.

In den Trichter gibt man einen Porzellanteller von ca. 65 mm Durchmesser mit ziemlich weiten Löchern, bedeckt diesen mit einer Scheibe Filtrierpapier und schüttet darauf unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe feinfaserigen, in Wasser suspendierten Asbest gleichmäßig so viel und so lange, bis sich ein klar filtrierendes Filter gebildet hat, wozu nur eine verhältnismäßig dünne Lage von Asbest erforderlich ist.

Steht ein Dampftopf nicht zur Verfügung, so erhitzt man 3 g der Substanz mit 200 ccm der Glycerinschwefelsäure in einem Glaskolben von etwa 600 ccm Inhalt am Rückflußkühler zum Sieden und läßt genau 1 Stunde kochen. Sobald die Flüssigkeit überzuschäumen droht, schwenkt man einige Male um. Nach dem Kochen läßt man auf 80 bis 100° erkalten und verfährt im übrigen, wie oben angegeben wurde.

In der Zeichnung (Fig. 5) ist der Apparat dargestellt, welcher von König zur gleichzeitigen Ausführung von 4 Bestimmungen ohne Anwendung eines Dampftopfes benutzt wird. Die Verbindung des Glasröhrchens im Pfropfen des Kolbens mit dem Kühler ist durch Gummischlauch so herzustellen, daß der Kolben bequem umgeschwenkt werden kann.

König hat seine Methode später noch durch Ausarbeitung folgender Vorschrift zur Abscheidung reiner Cellulose vervollkommnet (Zeitschrift f. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel 1, 1; 1898 und 6, 76; 1903). Es wird eine zweite Probe von 3 g lufttrockner bzw. 5—14 Proz. Wasser enthaltender Substanz abgewogen und in derselben Weise behandelt, wie oben angegeben ist. Der Rückstand im Gooch-Tiegel wird aber nicht getrocknet, sondern nach dem Verdunsten des Äthers an der Luft nebst dem Asbestfilter in ein Becherglas von etwa 800 ccm Inhalt gebracht und unter Bedecken mit Uhrglas oder Glasplatte mit 100 oder 150 ccm chemisch reinem, 3 gewichtsprozentigem Wasserstoffsuperoxyd sowie 10 ccm 24 proz. Ammoniak versetzt und etwa 12 Stunden stehen gelassen; dann werden 10 ccm 30 gewichtsprozentiges chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und dieser Zusatz nach dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung so oft wiederholt, bis die Rohfaser rein weiß geworden ist. Beim dritten oder fünften Zusatz fügt man noch je 5 ccm des 24 proz. Ammoniaks hinzu. Ist die Substanz völlig weiß geworden, so erwärmt man 1—2 Stunden im Wasserbad, filtriert durch ein zweites Astbestfilter und verfährt sodann weiter, wie oben angegeben wurde. Rohfaser minus Cellulose = Lignin.

Zur Aschebestimmung werden 5—10 g des Futtermittels in einer Platinschale über einer kleinen Flamme erhitzt, bis entweder Verbrennung oder wie bei Stoffen, welche leicht schmelzende Salze enthalten, eine völlige Verkohlung erreicht ist. Im letzteren Falle laugt man die durch einen Salzüberzug vor weiterer Verbrennung geschützte Kohle mit Wasser aus, trocknet und verbrennt sie sodann vollständig. Darauf spült man den wäßrigen Auszug wieder in die Schale, dampft über dem Wasserbad ein, trocknet und wägt.

Die Veraschung schwer verbrennlicher Futterstoffe geht in der Regel besser vonstatten, wenn man die Flamme nach dem Verkohlen entfernt und den Inhalt der Schale erkalten läßt. Die fein verteilte Kohle zieht alsdann Sauerstoff an und verbrennt bei wiederholtem Erhitzen um so leichter. Gegen Ende des Prozesses vergrößert man die Flamme zum Weißbrennen der Asche.

Die erhaltene Asche (Rohasche) enthält neben den Mineralstoffen des Pflanzenkörpers stets etwas Kohle, vielfach auch Sand, und bei denjenigen Futterstoffen, welche eine an organische Säuren gebundene Basis enthalten, auch etwas Kohlensäure.

Für die Aschebestimmung in mehligen Futterstoffen bestehen folgende zollamtliche Vorschriften:

„1. Es empfiehlt sich, etwa 2 g Substanz zur Veraschung anzuwenden, welche selbstverständlich genau gewogen werden muß.

2. Man leite die Veraschung so, daß die Asche nicht schmilzt oder zusammensintert, was zuerst an den Spitzen der verkohlten Massen sich bemerkbar zu machen pflegt, da etwaige zurückbleibende Kohleteilchen in der verglasten Masse schwer zu veraschen sind, und auch eine teilweise Verflüchtigung bzw. Umsetzung der Salze zu befürchten ist. Man nehme deswegen keine zu starke Flamme.

3. Die Asche muß vollkommen weiß sein, was oft sehr lange Zeit erfordert, wenn man nicht etwa die Verbrennung im Sauerstoffstrom vornimmt. Zur Beschleunigung des Weißwerdens sind, wie bei vielen Veraschungen üblich, einige Tropfen chemisch reiner Ammonnitratlösung hinzuzufügen.

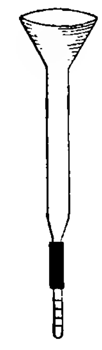
4. Die Asche ist wegen ihrer Hygroskopizität unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln zu wiegen."

Um die von Kohle, Sand und Kohlensäure freie Reinasche zu ermitteln, spült man die Rohasche mit destilliertem Wasser in ein Erlenmeyer-Kölbchen und bestimmt zunächst die Kohlensäure, wie S. 48 (Düngemittel) angegeben. Darauf verdünnt man mit Wasser, kocht 10 Minuten mit Salzsäure, sammelt den Rückstand auf einem gewogenen Filter und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, trocknet und wägt Kohle + Sand. Schließlich wird das Filter mit Inhalt verascht und hierdurch der Sandgehalt festgestellt. Rohasche — (Kohle + Sand + Kohlensäure) = Reinasche.

Die Rückstände von Hanfsamen sowie die aus Gerste, Hafer, Reis, Hirse hergestellten Futtermittel enthalten unter ihren Asche-

bestandteilen stets eine gewisse Menge Kieselsäure, die nicht auf eine Beimengung von Sand zurückzuführen ist.

Soll in solchen Futtermitteln der Sandgehalt bestimmt werden, so wird die Asche wie oben mit Salzsäure gekocht, der unlösliche Rückstand ausgewaschen, geglüht, darauf mit konzentrierter Sodalösung (100 Tl. Wasser + 25 Tl. wasserfreies Natriumcarbonat) gekocht, der Rückstand wieder filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und als Sand gewogen. — Genauere Resultate als die soeben mitgeteilte Methode liefert folgendes von F. Mach ausgearbeitetes Verfahren: 10 g des Futtermittels werden mit 200 ccm 5 proz. Schwefelsäure 5 Minuten gekocht, die Flüssigkeit im Becherglas auf ca. 1 L verdünnt und nach dem Absetzen des Ungelösten größtenteils abgehebert. Der Rückstand wird sodann mit 200 ccm 25 proz. Sodalösung in eine Porzellanschale gespült, $^1/_2$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, im Becherglas auf 1 L verdünnt und abgehebert, filtriert, ausgewaschen, der Rückstand geglüht, darauf mit Salzsäure ausgekocht, nochmals mit Wasser ausgewaschen und geglüht. Der erhaltene Rückstand repräsentiert den in dem Futtermittel vorhanden gewesenen Sand.


Fig. 6.

Eine Methode der Sandbestimmung, welche bei der Vorprüfung der Futtermittel auf Sandgehalt häufig Anwendung findet, aber nur annähernd genaue Resultate liefert, ist von Emmerling mitgeteilt worden.

Einen steilen Glastrichter von nebenstehender Form, welcher mittels Gummischlauch mit einer kalibrierten Meßröhre verbunden wird (der Apparat wird vom Glasbläser Oskar Bock in Kiel geliefert), füllt man bis nahe zum Konus mit einer konzentrierten Lösung von Zinkvitriol (1 kg des krystallisierten Salzes auf 725 g Wasser), der Konus wird hierauf durch vorsichtiges Aufschichten mit Wasser gefüllt. Darauf bringt man 20 g des Futterstoffes in den Konus und rührt so lange um, als man Sandkörner in der Zinksalzlösung herabsinken sieht, zuletzt ist auch die Grenzzone noch durchzurühren. Sobald sich der Sand in dem Meßröhrchen gesetzt hat, liest man ab (1 Teilstrich = 0,2 g entspricht 1 Proz. Sand). Ölkuchen, bei denen man ein Festhaften des Sandes annehmen kann, weicht man zweckmäßig vor der Prüfung durch Kochen mit Wasser auf.

Loges benutzt zur Abscheidung des Sandes an Stelle von Zinksulfatlösung Chloroform und bringt den Sand nach dem Glühen zur Wägung; Bille Gram hat vorgeschlagen, anstatt Chloroform den billigeren Tetrachlorkohlenstoff zu verwenden.

Sollen sämtliche Bestandteile einer Pflanzenasche ermittelt werden, so benutzt man für die Bestimmung der Basen den salzsauren Auszug der Rohasche. Zunächst wird durch zweimaliges Eindampfen die Kieselsäure abgeschieden, darauf mit salzsäurehaltigem Wasser der Rückstand wieder gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen

Salpetersäure aufgekocht und nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt. 200 ccm der Lösung werden mit Ammoniak versetzt, bis sie nur noch schwach sauer reagiert, darauf eine Lösung von Ammoniumacetat hinzugefügt und erwärmt. Der ausgeschiedene Niederschlag von $FePO_4$ wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Die Hälfte des Niederschlages wird als Eisenoxyd berechnet.

Aus dem schwach erhitzten essigsauren Filtrat fällt man mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk.

Das Filtrat vom Kalkniederschlag wird mit etwas phosphorsaurem Natrium versetzt, auf ca. 100 ccm eingedampft, Ammoniak im Überschuß hinzugegeben, der entstandene Niederschlag nach ca. 12 Stunden abfiltriert und wie üblich als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des Kalis und des Natrons sowie der Schwefelsäure werden 100 ccm der chlorwasserstoffsauren Lösung der Asche mit einer heißen Lösung von Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure abzuscheiden.

Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum wird mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze bei möglichst niederer Temperatur verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, etwas Oxalsäure hinzugegeben, wieder eingedampft und vorsichtig und anhaltend geglüht, bis die freie Oxalsäure verjagt und die Oxalate in Carbonate verwandelt sind. Der Glührückstand wird mit Wasser erschöpft, die erhaltene Lösung noch einmal mit Oxalsäure eingedampft und der Rückstand geglüht; endlich wird wieder mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit wenig Salzsäure eingedampft und der aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehende Rückstand gewogen. Nachdem derselbe dann in Wasser gelöst und, wenn nötig, die Lösung filtriert worden ist, wird mit Platinchlorid das Kalium ausgefällt und bestimmt, wie unter Düngemittel, S. 38, angegeben wurde.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die kieselsäurefreie Lösung der Pflanzenasche wiederholt mit Salpetersäure eingedampft, um das Chlor zu entfernen, und sodann die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (siehe Düngemittel, S. 15) bestimmt.

Zur Feststellung des Chlorgehaltes bereitet man sich einen salpetersauren Auszug der Pflanzenasche und fällt mit Silbernitrat oder bestimmt das Chlor titrimetrisch nach Volhard.

Sollen Pflanzenteile, welche durch Abwässer oder Hüttenrauch beschädigt sind, auf Schwefelsäure sowie auf Kupfer, Blei, Zink und Arsen geprüft werden, so empfiehlt es sich, sie durch Eintragen in ein schmelzendes Gemisch von 6 g reinem Ätzkali und 3 g Kalisalpeter einzuäschern. Die Schmelze wird darauf in Salzsäure gelöst, die Lösung von Kieselsäure befreit und nach den Vorschriften der anorganischen Analyse auf pflanzenschädliche Stoffe untersucht.

Die **stickstoffreien Extraktstoffe** der Futtermittel werden in der Regel nicht direkt analytisch bestimmt, sondern berechnet, indem man die Summe von Wasser, Protein, Fett, Asche, Rohfaser von 100 abzieht und den Rest als stickstofffreie Extraktstoffe bezeichnet.

Von den letzteren sind besonders wichtig die Zuckerarten, die Stärke und Dextrine. Daneben finden sich im Pflanzenkörper noch Gummi, Schleim, organische Säuren, Pektin, Bitterstoffe, Farbstoffe etc. Endlich ist von B. Tollens auf das Vorkommen von Pentosanen hingewiesen worden, für welche er auch die weiter unten angeführten Bestimmungsmethoden angegeben hat.

Sollen **Zucker-, Stärke- und Dextringehalt** der Futtermittel bestimmt werden, so verfährt man wie folgt:

5—20 g des Untersuchungsmaterials werden zunächst dreimal mit kaltem und dreimal mit 200 ccm heißem Wasser (stärkehaltige Stoffe 6mal nur mit kaltem Wasser) extrahiert und das wäßrige Extrakt mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe filtriert. Die Extraktion muß tunlichst rasch (im Sommer jedenfalls innerhalb 24 Stunden) zu Ende geführt werden, um eine Zersetzung des Extrakts durch Schimmelbildung oder Gärung zu vermeiden.

Von dem erhaltenen Extrakt, welches auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wird (1000—1200 ccm), werden zur Bestimmung des Dextrins 200—500 ccm in einer Schale bis auf etwa 20 ccm eingeengt, mit 200 ccm Alkohol (95 Vol.-Proz.) unter fortwährendem Umrühren allmählich vermischt, nach dem Absetzen des ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlages die alkoholische Lösung durch ein Filter abgegossen, der Rückstand in der Schale unter Reiben mit einem Pistill wiederholt mit 92 proz. Alkohol ausgewaschen und die Waschflüssigkeiten mit dem ersten Filtrat vereinigt. Darauf wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in ca. 10 ccm heißem Wasser gelöst und abermals durch 100 ccm Alkohol wie oben ausgefällt und ausgewaschen; ebenso verfährt man mit den ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlägen, nachdem man sie in heißem Wasser gelöst und die Lösung auf ca. 10 ccm eingedampft hat.

Die alkoholischen Filtrate enthalten die Zuckerarten, deren Bestimmung weiter unten angedeutet ist. Die dextrinhaltigen Niederschläge werden in 200 ccm heißem Wasser gelöst und 3 Proben der Lösung mit 20 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 am Rückflußkühler 1, 2 und 3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf kühlt man rasch ab, setzt Natronlauge bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion hinzu, verdünnt, bis die Lösung höchstens 1 Proz. Dextrose enthält, und verwendet 25 ccm dieser Lösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung nach Meißl-Allihn (siehe unter „Spiritus“). Von den erhaltenen drei Resultaten wird das höchste als das richtige betrachtet; durch Multiplikation der gefundenen Dextrosemenge mit 0,90 erhält man die vorhandene Menge Dextrin.

Um in dem alkoholischen Extrakt den Zuckergehalt zu ermitteln (wenn keine Dextrine vorhanden sind, verwendet man direkt den wäßrigen Auszug), verdampft man den Alkohol, löst den Rückstand in so viel Wasser, daß die Lösung wenn möglich nicht weniger als 0,245 g, keinesfalls aber mehr als 1 Proz. Zucker enthält, und ermittelt den Zuckergehalt entweder maßanalytisch oder nach der Gewichtsanalyse. Die betreffenden Untersuchungsmethoden, ebenso die Bestimmung der Stärke sind an anderen Stellen dieses Werkes ausführlich beschrieben (Bier, Spiritus etc.) und soll daher nur auf diese Artikel verwiesen werden.

Die Bestimmung der **Pentosane**. Unter Pentosane werden bei der Futtermittelanalyse alle diejenigen Substanzen zusammengefaßt, welche bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern. Die Bestimmungsmethoden dafür sind von B. Tollens mitgeteilt worden (Landw. Versuchsst. Bd. 42, 381, 398; 1893 und Zeitsch. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 44, 460). Von denselben soll hier nur das Phloroglucinverfahren, als das einfachere, beschrieben werden.

2—5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 spez. Gew. in einem Kolben von ca. 300 ccm Inhalt über einem Bade von Roseschem Metall (1 T. Blei, 1 T. Zinn, 1 T. Wismut) destilliert. Nachdem 30 ccm abdestilliert sind, werden mittels einer Hahnpipette 30 ccm derselben Salzsäure nachgefüllt, wieder destilliert und das Verfahren so lange fortgesetzt, bis das Destillat nahezu 400 ccm beträgt. Darauf fügt man doppelt soviel Phloroglucin. puriss., gelöst in etwas Salzsäure von spez. Gew. 1,06, hinzu, als Furfurol erwartet wird, füllt mit derselben Salzsäure auf 400 ccm auf, rührt um, läßt bis zum folgenden Tage stehen, filtriert durch einen mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel, wäscht mit 150 ccm Wasser von 15—20° Wärme, trocknet schließlich 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt.

Aus der Menge des Niederschlags berechnet Tollens die Menge von Furfurol, bei kleineren Mengen durch Division mit 1,82, bei größeren durch Division mit 1,93.

(Furfurol — 0,0104 × 1,88 = Pentosan ($C_5H_8O_4$)

(Furfurol — 0,0104 × 2,13 = Pentosen ($C_5H_{10}O_5$).

E. Kröber hat vorstehendes Verfahren einer ausführlichen Besprechung unterzogen und eine Tabelle ausgearbeitet, welche die der gefundenen Phloroglucidmenge entsprechende Menge von Pentosan abzulesen gestattet (Journ. f. Landwirtsch. 1900, 357).

In Rapskuchen, namentlich in solchen, welche aus indischer Saat geschlagen sind, findet sich häufig myronsaures Kalium. Da letzteres durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Myrosins in Berührung mit Wasser giftiges Senföl liefert, ist unter Umständen eine Untersuchung der Rapskuchen auf die Ergiebigkeit an **Senföl** notwendig. Diese wird nach Förster wie folgt ausgeführt:

25 g des Kuchenmehles werden in einem Kolben mit 150 ccm Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von weißem Senf, angerührt. Der

Kolben ist mit eingeschliffenem Stopfen versehen, in welchen 2 Glasröhren, einerseits zum Zuleiten von Wasserdampf in den Brei, andrerseits zum Ableiten der Dämpfe in einen luftdicht angeschlossenen Kühler, eingeschmolzen sind. Nach Verlauf einer halben Stunde wird Wasserdampf eingeleitet und das Destillat in einer mit dem Kühler luftdicht verbundenen Vorlage gesammelt, die 50 ccm alkoholisches Ammoniak enthält, mit welchem sich das Senföl zu schwer flüchtigem Thiosinamin verbindet.

Nachdem etwa 200 ccm überdestilliert sind, wird nach Abstellung des Kühlwasserzuflusses Alkoholdampf durch das Kühlrohr geleitet, bis dasselbe gründlich ausgespült ist. Nach 12 stündigem Stehen wird der vorher gut gemischte Inhalt der Vorlage in ein geräumiges Becherglas gebracht, zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von etwa 0,8 g frisch gefällten Quecksilberoxyds noch einige Minuten im Sieden erhalten, wobei das Stoßen durch fortwährendes Umrühren vermieden wird. Das zur Verwendung kommende Quecksilberoxyd wird in der Weise hergesellt, daß 25 ccm einer 4 proz. Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt werden; der Niederschlag gelangt mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung.

Ehe die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, werden zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxyds und des gebildeten Oxydimercuriammoniumhydroxyds 25 ccm einer 4 proz. Cyankaliumlösung hinzugesetzt und die Flüssigkeit einige Minuten umgerührt.

Das entstandene Schwefelquecksilber wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 100—110° getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des Schwefelquecksilbers, mit 0,4266 multipliziert, ergibt die Menge des gebildeten Senföles.

Um sicher zu gehen, daß die Senfölbildung eine vollständige ist, hält Verfasser es für notwendig, das mit Wasser angerührte Kuchenmehl wiederholt zu erhitzen.

Nach A. Schlicht, welcher ebenfalls eine Vorschrift zur Bestimmung des Senföles ausgearbeitet hat, liefert das Förstersche Verfahren zu niedrige Resultate; die Differenz ist jedoch zu unbedeutend, um für die Beurteilung des betreffenden Materials in Betracht zu kommen.

Prüfung von Bohnen auf Blausäure.

In jüngster Zeit kommen Bohnen in den Futtermittelhandel, die im Magendarmkanal Blausäure entwickeln und dadurch giftig wirken (Mondbohne, Javabohne, Kratokbohne). Zum Nachweis der Blausäure benutzt Guignard (Comptes rendus de l'Acad. des sciences **142**, 545; 1906) die Eigenschaft dieser Säure, mit Alkalien und Pikrinsäure durch Bildung von Isopurpursäure eine rote Färbung zu liefern. Das erforderliche Reagenzpapier wird hergestellt, indem Filtrierpapier

zunächst in eine 1 proz. wässerige Lösung von Pikrinsäure getaucht und nach dem Trocknen in gleicher Weise mit einer 10 proz Sodalösung imprägniert wird. Die Prüfung auf Blausäure erfolgt nun in der Weise, daß man einen Streifen des Papieres in ein Kölbchen bringt, in welchem einige Gramm der pulverisierten Bohnen mit wenig Wasser angesetzt sind. Nach Einführung des Papieres wird das Kölbchen gut verschlossen. Bei Anwendung von 2 g Substanz, welche nur 0,015 g Blausäure pro 100 g liefert, tritt die Verfärbung des Papieres schon nach wenigen Stunden in der Kälte ein. Die Färbung des Papieres hält sich besonders im Dunkeln ziemlich lange, so daß das gefärbte Papier bei Vergiftungsexpertisen als Beweisobjekt dienen kann.

B. Untersuchung von Grünfutter, Heu und Stroh.

Die Probenahme geschieht bei diesen Futtermitteln am besten beim Abladen des Fuders. Man entnimmt jeder zweiten Gabel eine Handvoll, zerkleinert die so erhaltene Probe auf einer Häcksellade, mischt sorgfältigst, breitet die Probe aus und entnimmt einen Teil derselben als Analysierprobe, wobei namentlich bei Heu darauf geachtet werden muß, daß auch die feinpulverigen, auf dem Boden liegenden Teile sorgfältig gesammelt werden.

Um das Grünfutter, event. auch Heu und Stroh, für die Analyse mahlen zu können, ist eine Vortrocknung erforderlich.

Dieselbe geschieht in der Weise, daß eine größere abgewogene Menge (bis 2000 g) bei ca. 80° (soll die Verdaulichkeit bestimmt werden, so darf die Temperatur 50° nicht überschreiten) einige Zeit erhitzt wird, bis die Masse gleichmäßig ausgetrocknet ist. Darauf läßt man mehrere Tage bzw. Wochen (bei grobstengligen Futtermitteln) an der Luft stehen, wägt die lufttrockene Substanz von neuem und bewahrt sie bis zur völligen Zerkleinerung in gut schließenden Gefäßen auf.

Bei der Analyse des so vorgetrockneten Materials, die im übrigen nach den unter A gegebenen Vorschriften ausgeführt wird, sind die erhaltenen Resultate selbstverständlich auf das ursprüngliche Gewicht umzurechnen.

C. Untersuchung von Kartoffeln, Rüben und Rübenblättern.

Die Probenahme und Vorbereitung erfolgt bei Rüben und Kartoffeln in gleicher Weise, indem man eine entsprechende Menge mittelgroßer Früchte durch Abwaschen von Sand und Schmutz befreit, sorgfältig mit einem Tuche trocknet und ihr Gewicht bestimmt. Sodann werden die Früchte zerschnitten, die Scheiben auf einem Bindfaden angereiht und, wie unter B angegeben, getrocknet.

Die bei der Untersuchung dieser Stoffe in Betracht kommenden analytischen Operationen sind unter Abschnitt A oder an anderen Stellen dieses Werkes (Stärke-Rohmaterial) beschrieben worden.

Neuerdings werden als Futtermittel getrocknete Rübenblätter in den Handel gebracht, die einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Oxalsäure aufweisen. Für die Bestimmung der Oxalsäure hat Grandeau folgende Vorschrift gegeben:

10 g werden in einem Mörser mit soviel verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) angerührt, daß die Mischung eine teigförmige Beschaffenheit annimmt; darauf setzt man soviel grobgepulverten Bimsstein hinzu, daß ein krümeliges Produkt entsteht, und extrahiert dasselbe sodann in einem geeigneten Extraktionsgefäß mit Äther. Die durch Äther extrahierte Oxalsäure, die sich z. T. krystallinisch ausscheidet, wird sodann durch Zusatz von Wasser bzw. durch wiederholtes Ausschütteln des Äthers in eine wäßrige Lösung übergeführt, diese Lösung darauf filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert und aus der verdünnten Lösung die Oxalsäure sodann durch essigsauren Kalk ausgefällt.

D. Untersuchung von Sauerfutter, Schlempen, Trebern.

Ein Teil der genannten Futterstoffe wird im Originalzustand, bzw. nach der Extraktion mit Wasser, zur Bestimmung der freien Säuren verwendet, welche durch Titration erfolgt; der Rest wird vorgetrocknet, gemahlen und in gewöhnlicher Weise untersucht.

Bei dünnflüssiger Schlempe ermittelt man das Litergewicht und berechnet die Analysenresultate auf Liter bzw. Hektoliter und auf Kilogramme.

Da nach Kellners Untersuchungen Sauerfutter beträchtliche Mengen von Stickstoff verliert, wenn dasselbe ohne Vorsichtsmaßregeln vorgetrocknet wird, so befeuchtet man die zerschnittene Sauerfuttermasse vor dem Eintrocknen mit Salzsäure.

E. Untersuchung von Melassefutter.

Bei der Untersuchung der Melassefutterstoffe handelt es sich zumeist darum, den prozentischen Gehalt an Melasse bzw. Melasseträger zu bestimmen. Man kann sich hierzu des Schmögerschen oder des Neubauerschen Verfahrens bedienen; ersteres verdient den Vorzug, wenn zugleich der Fettgehalt des Melassefutters festgestellt werden soll, und wird, wie folgt, ausgeführt (Landw. Versuchsst. 57, 27; 1902):

5 g des bei 80° ca. 3 Stunden lang vorgetrockneten und auf der Grusonschen Mühle zerkleinerten Melassefutters werden auf einem Saugfilter oder größeren Gooch-Tiegel durch Auftröpfeln von ca. 100 ccm kaltem Wasser ausgesüßt, der Rückstand im Wassertrocken-

schrank getrocknet, nach dem Erkalten gewogen und aus dem erhaltenen Resultat unter Berücksichtigung des wasserlöslichen Anteiles und des mittleren Wassergehalts die Menge des Melasseträgers in lufttrockenem Zustande berechnet. In nachstehender Tabelle ist der in 100 ccm Wasser lösliche Anteil der gebräuchlichsten Melasseträger angegeben (in Prozenten der Trockensubstanz).

Baumwollsamenschalen	13.1	Klebermehl	4.8
Baumwollsaatmehl	18.6	Kokoskuchen	27.3
Biertreber	4.9	Maiskeimkuchen	7.2
Blutmehl	9.5	Maiskleberabfälle	1.4
Brennereitreber	4.1	Maiskörner, gemahlen	5.4
Erbsenschalen	2.9	Malzkeime	37.6
Erdnußkuchen	21.4	Palmkernkuchen	9.8
Erdnußhülsen	7.2	Reisfuttermehl	12.4
Fleischfuttermehl (Liebig)	2.3	Reisspelzen	2.2
Gerstenfuttermehl	16.8	Roggenkleie (fein)	21.5
Getreideschlempe	9.3	Roggenstrohhäcksel	4.8
Haferspelzen	2.5	Rübenschnitzel	9.8
Hanfkuchen	8.5	Sonnenblumenkuchen	17.4
Hirsefuttermehl	5.2	Tierkörpermehl	14.5
Hirsespelzen	2.8	Torffaser	0.5
Kaffeeschalen	1.1	Weizenkleie, feine	17.5
Kartoffelpülpe	12.5	Weizenkleie, grobe	15.3

Um nach Neubauer den Gehalt eines Melassefuttermittels an Melasse zu ermitteln, bestimmt man den Wassergehalt desselben sowie das spezifische Gewicht eines daraus hergestellten wäßrigen Auszugs und berechnet denselben sodann weiter nach folgender Formel:

$$M x = M. \frac{w(s-1) - a T}{M(1-T) - s}.$$

(Entwicklung derselben siehe Landw. Versuchsst. 1898, S. 421 ff.)

M ist das spez. Gew. der Melassetrockensubstanz = 1,69;

T[1]) das Gewicht der in 1 g Trockensubstanz des Aufsaugungsmaterials enthaltenen wasserlöslichen Stoffe, unter gewissen Voraussetzungen berechnet aus dem spezifischen Gewicht ihrer Lösung;

a die zur Untersuchung verwandte Gewichtsmenge Trockensubstanz des Melassemischfutters;

w das Gewicht der in einer Melasselösung enthaltenen Wassermenge;

s das spez. Gew. des aus einem Melassemischfutter hergestellten wäßrigen Auszuges bei 15° C;

x das gesuchte Volumen der in einem Mischfutter enthaltenen Melassetrockensubstanz in ccm, also M x das gesuchte Gewicht der Melassetrockensubstanz.

---

[1]) T wird nach der Formel $\frac{W}{A}(S-1)$ berechnet. Die Faktoren W, A, S haben für das Aufsaugungsmaterial dieselbe Bedeutung wie w, a und s für das Melassemischfutter und werden wie diese ermittelt.

M und T sind Mittelwerte, die aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen abgeleitet werden müssen; die Größen w, s und a sind bei jeder einzelnen Untersuchung direkt zu bestimmen.

Das Verfahren soll durch ein Beispiel erläutert werden. Es sei der Melassegehalt einer Probe Melassetreber zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 3 g bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ergebnis: 16,00 Proz. Wasser, entsprechend 84,00 Proz. Trockensubstanz (a).

In ein tariertes, ca. 200 ccm fassendes Kölbchen werden 10,00 g Substanz gebracht, darauf 100 ccm Wasser hinzugefügt, das Ganze gewogen, das Kölbchen gut verschlossen und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach Verlauf dieser Zeit wird in ein 25 ccm fassendes Reischauersches Pyknometer filtriert, nach dem Temperieren auf 15° auf die Marke eingestellt und durch Wägung das spez. Gew. des Filtrats bestimmt. Man hat dann alle notwendigen Daten.

Es wird vorausgesetzt, daß

$$M = 1{,}69 \text{ und } T = 0{,}025 \text{ ist.}$$

Kölbchen + Wasser + 10 g Substanz wiegen .	149,790 g
- leer	39,763 -
Gewicht des zugesetzten Wassers	100,027 g
- des in d. Substanz enthaltenen Wassers	1,600 -
Gewicht der gesamten Wassermenge (w)	101,627 g
Die angewandte Menge Trockensubstanz beträgt	8,400 -
Als spez. Gew. der Lösung wurde gefunden .	1,0190 -

Setzt man diese Werte in die Formel ein, so erhält man

$$Mx = 1{,}69 \times \frac{101{,}627\,(1{,}0190 - 1) - 8{,}4 \times 0{,}025}{1{,}6478 - 1{,}0190} = 4{,}626$$

Es sind demnach in den Melassetrebern 46,26 Proz. Melassetrockensubstanz enthalten.

Der Trockensubstanzgehalt des Futters betrug . .	84,00 Proz.
An Melassetrockensubstanz wurden gefunden . . .	46,26 -
Demnach Gehalt an Trebertrockensubstanz	37,74 Proz.

Der durchschnittliche Wassergehalt der lufttrockenen Biertreber beträgt 10 Proz.; demnach enthält die Trebermelasse 37,74 + 4,19 = ca. 41,9 Proz. Trockentreber und 100 — 41,9 = 58,1 Proz. Melasse.

Die von H. Neubauer für verschiedene Aufsaugungsmaterialien festgestellten Mittelwerte von T und dem zugehörigen Produkt M (1—T) sind in umstehender Tabelle zusammengestellt.

Wie schon oben erwähnt, wird der aus 5 g vorgetrockneter und gemahlener Substanz erhaltene Rückstand, welcher bei dem Schmögerschen Verfahren zur Melassebestimmung verbleibt, auch zur Fettbestimmung benutzt. Besondere Schwierigkeiten bietet das Auswaschen solcher Melassefuttermittel, welche Leinmehl als Aufsaugungs-

Aufsaugungsmaterial	T	M (1– T)
Baumwollsaathülsen	0,058	1,5920
Baumwollsaatmehl	0,082	1,5514
Biertreber	0,025	1,6478
Blutmehl	0,042	1,6190
Brennereitreber	0,018	1,6596
Erbsenschalen	0,013	1,6680
Erdnußhülsen	0,026	1,6461
Fleischfuttermehl	0,010	1,6731
Gerstenfuttermehl	0,055	1,5971
Getreideschlempe	0,028	1,6427
Haferspelzen	0,011	1,6714
Hirsefuttermehl	0,031	1,6376
Hirsespelzen	0,022	1,6528
Kartoffelpülpe	0,055	1,5871
Klebermehl	0,021	1,6545
Kokoskuchenmehl	0,122	1,4838
Maiskeimkuchenmehl	0,027	1,6444
Maiskleberabfälle	0,006	1,6799
Malzkeime	0,153	1,4314
Palmkernmehl	0,039	1,6241
Rübenschnitzel	0,046	1,6123
Sonnenblumenkuchenmehl	0,058	1,5920
Tierkörpermehl	0,064	1,5818
Torffaser	0,007	1,6782

material enthalten. Hier wird die Fettbestimmung nach folgendem von Hissink angegebenen Verfahren ausgeführt (Landw. Versuchsst. **60**, 125; 1904).

5 g des vorgetrockneten und gemahlenen Melassefutters werden mit 75 ccm starker Salzsäure und 75 ccm Wasser am Rückflußkühler auf Asbestplatte 2 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt, darauf läßt man erkalten, filtriert durch ein benetztes und entfettetes Filter, wäscht aus bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, trocknet vier Stunden im Wassertrockenschrank bei 80—85°, zerdrückt den Inhalt des Filters und bringt ihn samt Filter in eine geeignete Hülse, welche sodann nochmals 2 Stunden bei nahezu 100° getrocknet und endlich im Soxhlet-Apparat 7 Stunden mit Äther extrahiert wird.

Zur Bestimmung des nicht in Form von Eiweiß vorhandenen Stickstoffs in der Melasse schlägt Kellner folgendes (auch für alle anderen Futtermittel verwendbares) Verfahren vor (Landw. Versuchsst. **1900**, 114): 10 g Melasse werden in ca. 300 ccm Wasser verteilt, die Lösung mit stark verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 20 ccm einer 10 proz. Tanninlösung versetzt, geschüttelt, auf 500 ccm mit Wasser verdünnt und nach ca. 12 stündigem Stehen durch ein lufttrockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert; je 200 ccm des Filtrats dienen zur Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl); von der gefundenen Stickstoffmenge wird der im Tannin enthaltene Stickstoff abgezogen. Der Gesamtzucker wird in folgender Weise bestimmt:

25 g Melassefutter werden im Literkolben mit Wasser übergossen, die Flüssigkeit häufig umgeschüttelt und nach 1 Stunde mit Wasser auf 1000 ccm gebracht. 100 ccm dieser Lösung erwärmt man in einem 250-ccm-Kolben ½ Stunde im kochenden Wasserbad mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure, setzt nach dem Abkühlen eine zur Neutralisation der Säure gerade ausreichende Menge von verdünnter Natron- oder Kalilauge zu, füllt mit Wasser auf und bestimmt in 50 ccm dieser Lösung den Invertzucker nach Meißl-Allihn, wie an anderer Stelle dieses Buches (Bd. IV) ausführlich mitgeteilt ist.

Zuweilen finden sich Melassen, welche so stark alkalisch sind, daß die hinzugegebene Salzsäure größtenteils oder vollständig neutralisiert wird, und keine Inversion stattfindet. In solchen Fällen muß die Melasse zuvor neutralisiert werden, bevor die zur Invertierung dienende Salzsäure hinzugegeben wird.

Die erhaltene Invertzuckermenge wird auf Rohrzucker berechnet. Unter der Annahme, daß die Melasse 48 Proz. Zucker enthält, läßt sich aus der gefundenen Zuckermenge der Melassegehalt des Futtermittels berechnen.

Die Bestimmung des Rohproteins, der Rohfaser und der Asche erfolgt nach den unter A angeführten Vorschriften, und wird hierzu das vorgetrocknete und gemahlene Material verwendet.

Hinsichtlich des Wassergehalts, welcher durch Erhitzen von 3 g bis zur Gewichtskonstanz festgestellt wird, soll noch erwähnt werden, daß derselbe bei den Melassefutterstoffen im allgemeinen nicht mehr als 20 Proz. betragen soll; nur Torfmelasse darf bis zu 25 Proz. Wasser enthalten. Ein Überschuß über diese Gehaltsgrenzen ist als Wertminderung zu betrachten; auch ist darauf hinzuweisen, daß ein mehr als 20 Proz. betragender Wassergehalt die Haltbarkeit der Melassefutterstoffe umsomehr gefährdet, je höher derselbe über 20 Proz. liegt.

F. Untersuchung von Futterkalk.

Die Analyse des Futterkalks erstreckt sich in der Regel nur auf die quantitative Bestimmung von Gesamt- und citratlöslicher Phosphorsäure und auf den Nachweis bzw. auf genaue Bestimmung von arseniger Säure, Chlor, schwefliger Säure, Kohlensäure und Fluor. Die Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure sind im Abschnitt „Düngemittel“, S. 12 und 19 dieses Bandes, ausführlich beschrieben worden.

Zum Nachweis von Arsen in Futterkalk wird von Gutzeit folgendes Verfahren empfohlen:

Man bringt 1—2 g Futterkalk und etwa 1 g chemisch reines (insbesondere schwefel- und arsenfreies) Zink in ein Probierglas, übergießt mit schwach verdünnter, arsenfreier Salzsäure, verschließt mit einem Wattebausch und deckt ein mit kalt gesättigter Silbernitratlösung getränktes Filtrierpapier darüber. Entsteht nach einiger Zeit auf dem Filtrierpapier ein hellgelber Fleck, so ist Arsen in beachtenswerter Menge vorhanden.

Für die quantitative Bestimmung des Arsens schlägt Fresenius folgendes Verfahren vor:

10 g Futterkalk werden in einer tubulierten Retorte von ca. ½ L. Inhalt mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure von 1,19 spez. Gew. übergossen, der Futterkalk durch Schütteln mit der Säure vermischt, darauf setzt man 5 ccm kalt gesättigte Eisenchlorürlösung hinzu und destilliert den Inhalt der Retorte bis auf einen geringen Rückstand in eine mit ca. 20 ccm Wasser beschickte, luftdicht angeschlossene Vorlage, welche mit einer etwas Wasser enthaltenden Peligotschen Röhre versehen ist

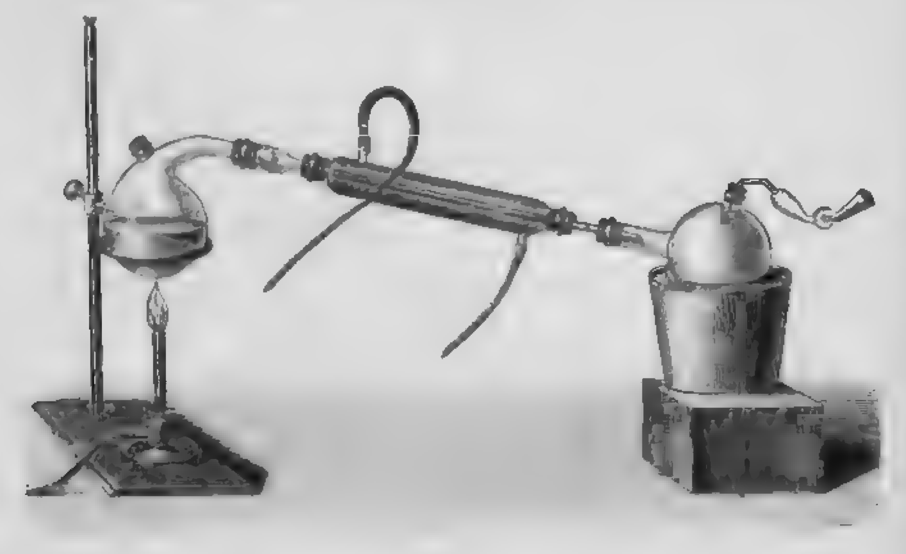


Fig. 7.

und während der Destillation gut gekühlt werden muß. Der vereinigte Inhalt der Vorlage und der Peligotschen Röhre wird sodann, anfänglich bei gelindem Erwärmen, später in der Kälte mit Schwefelwasserstoff übersättigt, der Niederschlag nach 12 Stunden abfiltriert und der Reihe nach mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und nochmals mit Alkohol gewaschen, getrocknet und als dreifach Schwefelarsen (As_2S_3) gewogen. Zur Kontrolle löst man das Schwefelarsen sodann wieder in Ammoniak und kohlensaurem Ammon, säuert mit Salzsäure an, leitet wiederum Schwefelwasserstoff ein und bringt das Schwefelarsen von neuem zur Wägung[1]).

Enthält der Futterkalk schweflige Säure (Nachweis durch Reduktion derselben mit Zink in salzsaurer Lösung!), so destilliert man dieselbe durch Erhitzen des Futterkalks mit Phosphorsäure-Lösung in eine mit Jodlösung beschickte Vorlage und bestimmt sie als schwefelsaures Baryum.

---

[1]) Ausführliches über Arsenbestimmung in Bd. 1 S. 445 ff.

Kohlensäure, Chlor und Fluor, welch letzteres im Futterkalk übrigens nur sehr selten vorkommt, werden nach den allgemeinen Vorschriften der qualitativen und quantitativen Analyse bestimmt.

Anhang.

Vorschriften für Untersuchung der Futtermittel im internationalen Großhandel.

(Vereinbart von der Internationalen Kommission, vgl. S. 73 [1]).

Vorbereitung zur Analyse.

Für die Vorbereitung aller Futtermittel ohne Unterschied zur Analyse ist tunlichst der für den Durchgang durch das 1-mm-Sieb geeignete Zerkleinerungsgrad zu erstreben.

1. Wasserbestimmung.

Es werden 5 g Substanz angewandt, das Trocknen erfolgt bei 100° C. 3 Stunden lang. Bezüglich Leinkuchen siehe unten 3 a.

2. Bestimmung des Proteins.

a) Des Rohproteins. Es wird eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl oder Gunning - Atterberg mit 1—5 g Substanz ausgeführt und die gefundene Stickstoffmenge mit 6,25 multipliziert. Bei schwer aufschließbaren Futtermitteln wie Baumwollsaatmehl, Erdnußmehl usw. empfiehlt sich bei der Kjeldahlschen Methode ein Zusatz von Phosphorsäureanhydrid.

b) Des Reinproteins. Dasselbe wird nach der Methode von Stutzer oder Kellner bestimmt.

Die benutzte Methode ist anzugeben.

c) Der verdaulichen Stickstoff-Substanz. Dieselbe wird nach der von G. Kühn verbesserten Stutzerschen Methode ausgeführt.

An Stelle von Magensaft kann unter den von Wedemeyer (Landw. Versuchsst. 51, 385) gemachten Voraussetzungen auch käufliches Pepsin angewandt werden.

3. Bestimmung des Fettes.

a) Im allgemeinen. Die Futtermittel sind bei 95° C, keinesfalls über 100° C, drei Stunden lang vorzutrocknen. Bei Leinkuchen und anderen Ölkuchen mit leicht trocknenden Ölen wird anheimgegeben, das Trocknen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom oder nur eine Stunde bei 100° C. vorzunehmen. Als Extraktionsmittel für Fett ist aus-

[1]) Mitgeteilt von Dr. M. Ullmann, Hamburg-Horn.

schließlich von Alkohol und Wasser befreiter Äther anzuwenden. Die Extraktion soll eine vollständige sein. Der Ätherextrakt braucht nach dem Trocknen in Äther nicht löslich zu sein.

b) **Melassefuttermittel.** Zur Fettbestimmung sind 25 g Melassefuttermittel bei ca. 80° C etwa drei Stunden lang vorzutrocknen, nach dem Erkalten und Wägen zu mahlen; von dem Pulver werden dann 5 g auf einem Saugfilter oder größeren Goochschen Tiegel mit ca. 100 ccm kaltem Wasser unter Auftropfen ausgesüßt, der Rückstand in üblicher Weise bei 95° C. vorgetrocknet und mit Äther extrahiert.

4. Bestimmung der stickstoffreien Extraktstoffe.

a) Im ganzen werden diese für gewöhnlich nach der Feststellung aller übrigen Bestandteile durch Differenzberechnung ermittelt.

b) Für die Bestimmung der Zuckerarten gelten die Vereinbarungen der Internationalen Zuckerkommission.

5. Bestimmung der Holzfaser.

Diese erfolgt nach der Weender-Methode durch Auskochen von 3 g, wenn nötig entfetteter, Substanz mit 200 ccm 1,25 proz. Schwefelsäure (H_2SO_4) und 200 ccm 1,25proz. Kalilauge (KOH).

Jede Kochung dauert, vom Eintritt des Siedens an gerechnet, ½ Stunde, wobei verdunstendes Wasser ersetzt wird; nach dem jeweiligen Auskochen mit Säure oder Lauge wird mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird mit heißem Alkohol, darauf mit Äther ausgewaschen, bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Der Aschengehalt des Rückstandes wird abgezogen.

6. Bestimmung der Asche.

Diese erfolgt durch Veraschen und vorsichtiges Glühen bei Anwendung von 5 g Substanz.

7. Bestimmung des Sandes
bzw. von mineralischen Beimengungen.

Die qualitative Prüfung aller Futtermittel auf Sand bzw. mineralische Beimengungen ist obligatorisch. Sobald die Vorprüfung die Anwesenheit von mehr als normalen Mengen ergibt, ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen. Von dem Ergebnis ist dem Einsender Mitteilung zu machen, wenn durch dasselbe die Vorprüfung bestätigt wird, jedenfalls aber in allen Fällen, wo der Gehalt mehr als 1 Proz. beträgt.

Explosivstoffe.

Von

Oskar Guttmann † in London,
mit Zusätzen von E. Berl, die durch einen * kenntlich gemacht sind.

A. Rohstoffe.

I. Kalisalpeter.

a) Rohsalpeter.

Die Untersuchung des Rohsalpeters kommt heutzutage in Fabriken von Explosivstoffen kaum mehr vor, da der Salpeter stets im raffinierten Zustande bezogen wird. Sie kann nach Bd. I. 631 ausgeführt werden, wobei auch auf die Methoden zur Untersuchung des Chilisalpeters Bd. I, S. 377 ff. verwiesen werden muß. Auf eine früher in Deutschland „offiziell" angewendete Methode und die sogenannte „französische Methode" sei, da diese Methoden zeitraubend und nicht genau sind, auf die frühere Auflage dieses Werkes, Bd. II, S. 426, verwiesen.

b) Raffinierter Salpeter.

Reiner Salpeter soll in Deutschland und Frankreich nicht mehr als 0,010 Proz. (in Frankreich für Sprengpulver 0.033 Proz.), in England 0,005 Proz. Chlornatrium enthalten. Um dies zu prüfen, werden einige g Salpeter unter Erwärmen aufgelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, wobei höchstens ein ganz schwaches Opalisieren entstehen darf.

In Frankreich löst man 5,03 g geschmolzenes Silbernitrat in 520 ccm Wasser (1 ccm = 0,0033 g Chlornatrium). 100 g Salpeter werden in destilliertem Wasser gelöst, auf 500 ccm aufgefüllt und hieraus 3 Partien von je 50 ccm (je = 10 g Salpeter) genommen. Mit einer Pipette (30 Tropfen p. ccm) gibt man Tropfen für Tropfen in das erste Probierglas 6, in das zweite 8, in das dritte 10 Tropfen Silberlösung, schüttelt und filtriert einen Teil der Lösung durch ein wohlgewaschenes und mit Silberlösung geprüftes Filter. In die drei Filtrate gibt man je 1 Tropfen Silberlösung und erkennt an der Trübung den Grad der Reinheit (6 Tropfen = $^1/_{15000}$, 10 Tropfen = $^1/_{9000}$ Verunreinigung). Die Gegenprobe wird stets gemacht, indem man zu 9 Tropfen Filtrat 1 Tropfen Koch-

salzlösung fügt, um zu sehen, ob ein Überschuß von Silbernitrat vorhanden war. Für Bergwerkspulver begnügt man sich mit $^1/_{3000}$ Reinheit.

Bei einem so geringen Grade von Chlornatrium ist anzunehmen, daß andere Verunreinigungen im gleichen Maße abwesend sind, jedoch hat Major Hellich im Jahre 1894 gezeigt, daß unter Umständen nicht unbedeutende Mengen von Kaliumperchlorat im Salpeter enthalten sein können. Es wird nunmehr in Deutschland verlangt, daß Salpeter nicht mehr als 0,2 Proz. Perchlorat enthalte, trotzdem auf Grund von Versuchen der Professoren Lenze und Bergmann 0,5 Proz. und von Dupré sogar mehr als 1 Proz. Perchlorat für unbedenklich gehalten werden. Die amtliche Vorschrift in Frankreich verlangt für Geschütz- und Gewehrpulver nicht mehr als $^1/_{10000}$ Kaliumchlorat, für Geschützpulver nicht mehr als $^1/_{1000}$ und für Gewehrpulver $^3/_{1000}$ Perchlorat.

Man prüft qualitativ auf Schwefelsäure und kohlensaure Salze durch Chlorbaryum, auf Kalk oder Magnesiasalze durch Versetzen einer ammoniakalisch gemachten Salpeterlösung mit Kaliumoxalat bzw. phosphorsaurem Natrium und auf Natriumnitrat mit dem Lötrohre oder durch Übergießen und Anzünden von Alkohol. Ferner kann man auf Verunreinigungen mikroskopisch prüfen, indem man aus einer gesättigten Lösung den Kalisalpeter auskrystallisieren läßt, die Mutterlauge einige Male eindampft und auskrystallisiert und die letzte Mutterlauge unter dem Mikroskope betrachtet. Kalisalpeter zeigt die Gestalt von Prismen, Natriumsalpeter von Rhomboedern, Chlorkalium und Chlornatrium Würfel mit Treppen.

Bei der quantitativen Analyse bestimmt man die Feuchtigkeit durch Erhitzen einer gewogenen Menge im Platintiegel bis zur beginnenden Schmelzung, Abkühlung im Exsikkator und Wägung der Differenz. Man löst ferner 100 g Salpeter in Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase, filtriert durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wiegt den Rückstand, welcher sodann das sogenannte Unlösliche gibt. Den Chloridgehalt findet man durch Lösen von 10 g in heißem Wasser und Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator bis zum Erscheinen eines bleibend roten Niederschlages. 1 ccm entspricht 0,005846 g Chlornatrium (s. Bd. I, S. 149 und Bd. II, S. 244). Den Gehalt an reinem Salpeter bestimmt man ferner zur Kontrolle mit dem Lungeschen Gasvolumeter (Bd. I, S. 166 und 383) oder mit einer anderen der an gleicher Stelle beschriebenen Methoden.

In Frankreich sind zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung des Chloratgehaltes vorgeschrieben. Bei der ersten Probe vergleicht man die Intensität der gelben Färbung, welche durch Einwerfen von chlorathaltigem Salpeter in 66° Schwefelsäure entsteht. Man stellt Normalmuster mit 0, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ Chlorat her, indem man eine bekannte Gewichtsmenge von chloratfreiem Salpeter mit geeigneten Volumina einer Lösung von Kaliumchlorat (1 g per L.) übergießt, trocknet u. zerreibt. Man schüttet dann je 4—5 ccm reine 66° Schwefelsäure in 4 gleiche auf einem Blatte weißen Papieres stehende Uhrgläser und gibt

in je eines der Reihe nach von den oben erwähnten Normalmustern von Salpeter und in das letzte den zu prüfenden Salpeter. Sie werden so auf die Uhrgläser gebracht, daß sie einen Konus bilden, dessen Spitze über die Oberfläche der Schwefelsäure ragt. Nach ½ Minute vergleicht man die Färbung der festen Masse mit den Normaltypen.

Nach der anderen Methode löst man 10 g Salpeter in 50—60 ccm Wasser, fügt 4—5 Tropfen Neutral-Silbernitratlösung (10,8 g im L.) behufs Fällung der Chloride hinzu und filtriert wiederholt bis zu vollständiger Klarheit. Man prüft noch auf Trübung mit 1 Tropfen Silbernitratlösung, erwärmt dann auf 90°, fügt 15—20 ccm einer Lösung von Bleinitrit in Wasser hinzu und läßt die Trübung verschwinden, indem man 5—10 ccm von reiner 36° mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit nicht klar ist, so enthält der Salpeter Chlorate, und man prüft dann auf einen höheren oder geringeren Gehalt als $^1/_{10000}$, indem man in derselben Weise eine Probe destillierten Wassers untersucht, dem ein beliebiges Volumen titrierter Kaliumchloratlösung zugesetzt wurde; in beiden Fällen nimmt man gleiche Bechergläser und gleiche Volumina von Lösungen (s. Bd. I, S. 395 und 605).

Für die Bestimmung von Perchlorat ist eine große Anzahl von Methoden angeführt worden, die Bd. I, S. 393 und 608 ff. angeführt sind. Die dort nur kurz erwähnte Methode von Dupré sei hier genauer beschrieben.

Dupré (Journ. Soc. Chem. Ind. 21. 825; 1902) gibt folgende sehr genaue Methode an: Je 10 und 20 g Salpeter werden in Nickeltiegeln mit Deckel von etwa 70 ccm Inhalt in einem Gilbertschen Luftbade eine Stunde lang (die Zeit des Anheizens nicht eingerechnet) bei 545° geschmolzen. Die 20 g werden in warmem Wasser gelöst und mittels Trichter in einen 200-ccm-Kolben geführt. Die Lösung erfolgt am besten unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen von Wasser bis zu 200 ccm bei gleichmäßiger Erwärmung, wobei Verlust durch Spritzen vermieden wird. Schließlich werden Tiegel und Deckel nachgewaschen, und die Lösung wird nach dem Abkühlen auf 200 ccm aufgefüllt. In 25 ccm dieser Lösung wird das Chlor nach Mohr (Bd. I, S. 149) zur vorläufigen Orientierung bestimmt. Man nimmt dann 100 ccm der Lösung oder weniger, wenn die vorläufige Probe zeigte, daß mehr als 25 ccm einer 0,001 g Cl per ccm enthaltenden Silberlösung benötigt werden, fügt so viel Silbernitratlösung der angegebenen Stärke hinzu, als nötig ist, um alles Chlor niederzuschlagen, gibt 4 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure hinzu und erwärmt auf einem Sandbade ½ Stunde lang bis nahe dem Siedepunkte, vermeidet aber ein Aufwallen. Die Lösung wird abgekühlt und sorgfältig unter Auswaschen des Niederschlages filtriert. Zu dem Chlorfiltrate wird etwas Eisenalaun gegeben und das Silber mit Rhodanammonium nach Volhard titriert (Bd. I. S. 150). Die Rhodanlösung wird in ungefähr der halben Stärke der Silberlösung hergestellt und nahe dem Ende der Titration immer die doppelte Anzahl von Tropfen gegeben, so daß der Umschlag sehr deutlich erscheint, und man

durch Abziehen der Hälfte der zuletzt gegebenen Tropfen die verbrauchte Menge von Tropfen genau bestimmen kann. Nun macht man in den anderen 10 g Salpeter, möglichst ohne ihn zu erhitzen, eine andere vorläufige Bestimmung nach Mohr und eine Titrierung nach Volhard. Der Unterschied im Chlor vor und nach dem Erhitzen ergibt die Menge des Chlorates, wenn keine andere Chlorverbindung vorhanden war. Wenn der Salpeter mehr als eine Spur Magnesia enthält, so muß man das gewogene Muster im Tiegel mit einigen Tropfen reiner Ätznatronlösung befeuchten und in einem Luftbade trocknen, ehe man mit dem Schmelzen beginnt; falls Jodate (s. Bd. I, S. 396) vorhanden sind, müssen dieselben bestimmt und die Resultate entsprechend berücksichtigt werden. Anstatt zu titrieren, kann man auch das auf dem Filter gebliebene Chlorsilber wägen, doch muß man dann den Niederschlag und das Filter besonders sorgfältig waschen, sonst kann noch Kalisalpeter zurückbleiben, der das Resultat stark beeinflussen würde.

* Die Methode von Lenze (Ber. des 5. internat. Kongr. f. angew. Chem., Berlin 1903, 2, 394) unterscheidet sich von der Dupréschen Methode durch Anwendung einer Schmelztemperatur von 580—600°. *

Nach der amtlichen Vorschrift für die Perchloratbestimmung in Frankreich wägt man 10 g trockenen Salpeters in einem Platintiegel mit Deckel ab, fügt etwa 10 g chlorfreies Natriumcarbonat hinzu, mischt mit einem Platindrahte und erhitzt allmählich bei bedecktem Tiegel zum Schmelzen. Die Schmelzung muß ruhig und vollständig erfolgen, und der Deckel darf nicht gelüftet werden. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde entfernt man die Flamme und läßt den bedeckten Tiegel abkühlen. Bei gut ausgeführter Schmelzung bildet das Ganze eine zusammenhängende, am Boden haftende Masse ohne an die Tiegelwandung geschleuderte Teile. Eine Probeschmelzung mit zeitweiliger Lüftung des Deckels gibt das Mittel zur Beurteilung der nötigen Flammenhöhe. Man überzeugt sich dann vor allem qualitativ davon, daß der Prozentgehalt an Perchlorat unter 0,1 Proz. beträgt. Zu diesem Zwecke wird die geschmolzene Masse in reiner, mit der Hälfte ihres Volumens mit Wasser verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei Verspritzen dadurch vermieden wird, daß man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt und die Säure mit einer Pipette zwischen Uhrglas und Tiegelrand so lange in kleinen Mengen einlaufen läßt, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit im Tiegel muß auf Lackmuspapier deutlich sauer reagieren, worauf sie in einen Kolben von 250 ccm übertragen und sowohl Uhrglas wie Tiegel mit Wasser nachgespült werden. Man füllt auf 250 ccm auf, schüttelt tüchtig und entnimmt 50 ccm mit einer in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Pipette und fügt eine Menge von Silbernitratlösung hinzu (1,56 g feines Silber in einigen ccm reiner Salpetersäure aufgelöst und zum Liter aufgefüllt, 1 ccm = 2 mg Perchlorat), welche dem Maximalgehalte von 0,1 Proz. Perchlorat (und dazu noch dem Maximum von $^1/_{10000}$ Chlorid) entspricht. Man schüttelt die Flüssigkeit und filtriert durch wiederholtes Aufgießen auf ein vorher mit Salpetersäure gewaschenes Filter, bis der Ablauf klar ist, und prüft das Filtrat mit Salzsäure und Silbernitrat, um zu sehen, ob es mehr

oder weniger Chlorid als das gestattete Maximum enthält; mit dem Reste kann man den Versuch wiederholen oder den Perchloratgehalt quantitativ bestimmen.

II. Natronsalpeter (Chilisalpeter).

Die qualitative und quantitative Prüfung desselben ist Bd. I, S. 374 ausführlich beschrieben. In den deutschen, englischen und amerikanischen Fabriken wird die Bestimmung des Nitratstickstoffs meist nach der Methode von Lunge (Bd. I, S. 383 ff.), in den französischen nach der von Schlösing (Bd. I, S. 385 und weiter unten S. 125) ausgeführt.

Guter Natronsalpeter zur Erzeugung von Salpetersäure soll mindestens 96 Proz. reines Natriumnitrat und nicht mehr als 0,75 Proz. Chlornatrium enthalten. Die Menge des zur Bildung von Salpetersäure verfügbaren Salpeters wird gefunden, indem man von der im Gasvolumeter erhaltenen Menge a für jedes Molekül b von Chlornatrium ein Molekül Salpeter abzieht, also:

$$a - \frac{b \times 85{,}01}{58{,}46} = a - (b \times 1.454).$$

Als Zusatz zu Explosivstoffen wird der Natronsalpeter wiederholt umkrystallisiert und soll dann nicht mehr als $^1/_{10000}$ Chlor enthalten. Die Prüfung erfolgt in derselben Weise wie beim Kalisalpeter.

III. Ammoniaksalpeter.

Dieser reagiert fast immer sauer. Man prüft qualitativ durch Erhitzen einer kleinen Menge, wobei Ammoniakgas abgegeben wird. Den Stickstoffgehalt bestimmt man im Lungeschen Gasvolumeter, freie Säure durch Titrieren mit Natronlauge. Eine rote Farbe deutet auf Eisen, das in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

IV. Barytsalpeter.

Qualitativ erkennt man ihn an der grünen Flamme unter dem Lötrohre. Quantitativ prüft man ihn wie Kalisalpeter.

V. Kalium- und Natrium-Chlorat, Kalium- und Ammoniumperchlorat (s. Bd. I, S. 605).

Diese werden von manchen Fabriken verwendet und Verunreinigungen nur in minimalen Mengen geduldet, weil sie mit anderen Bestandteilen der Explosivstoffe leicht Verbindungen eingehen könnten. Die Fabriken machen in der Regel ihre eigenen Übernahmsbedingungen, die sich denen für die Prüfung von Reagenzien anschließen.

VI. Schwefel (s. Bd. I, S. 312).

Man prüft auf Säure durch Kochen einer fein geriebenen Probe mit destilliertem Wasser und Eintauchen von Lackmuspapier. Saurer Schwefel muß wieder zerkleinert und gewaschen werden. In einem Porzellantiegel unter einer Glocke verbrannt, darf er keinen Rückstand (Erde und Oxyde) hinterlassen. In Frankreich darf Rohschwefel dritter Güte nicht mehr als 3 Proz. Rückstand haben, in Großbritannien darf raffinierter Schwefel nur 0,15 Proz., in Amerika 0.25 Proz., in Preußen 0,1 Proz., in Österreich 0,12 Proz., in Frankreich und der Schweiz gar keinen Rückstand haben.

Hellgelbe oder rötliche Farbe läßt auf Arsen schließen, dessen Vorkommen nicht geduldet wird. Man prüft durch längeres Kochen mit Salpetersäure, Abgießen der Flüssigkeit und Neutralisieren des Restes mit kohlensaurem Ammoniak, wonach Silbernitrat keinen gelben Niederschlag geben darf. Man kann auch den Schwefel mit wässerigem Ammoniak unter Erwärmen behandeln und sodann mit Salzsäure versetzen, wobei gelbes Schwefelarsen nicht ausfallen darf.

VII. Holzkohle.

Die Untersuchung beschränkt sich meist auf die physikalischen Eigenschaften. Gute Holzkohle hat einen tiefschwarzen, sammetartigen Bruch, darf poliertes Kupfer nicht ritzen und soll gut klingen. Braune Kohle erkennt man an der Farbe, zu stark gebrannte ist hart und klingt metallisch. Faulbaumholz hat einen dichten Bruch und rundes, braunes Mark, Weidenholz ein rundes schwarzes, Erlenholz ein dreieckiges und Haselholz ein kleines, rundes und schwarzes Mark. Falls eine quantitative Bestimmung erforderlich ist, so wird die Kohle in üblicher Weise zu Kohlensäure und Wasser in einem Rohre verbrannt, woraus sich Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen lassen. Die Differenz nach Abzug der Asche gibt den Stickstoff und Sauerstoff.

VIII. Holzmehl.

Holzmehl wird als Zumischpulver zu Dynamit, seltener als Bestandteil von Pulver verwendet. Es soll frei von Säure sein, und für gewöhnlich verlangt man einen solchen Feinheitsgrad, daß es durch ein Sieb von 20 Maschen auf den Linearzentimeter hindurchgeht. Man prüft auf die Verbrennlichkeit durch Mischen von 1 Teil Holzmehl mit 3 Teilen Kalisalpeter in einem Holzmörser und Verbrennen in einem leicht bedeckten Tiegel, wobei der Rückstand nicht mehr als 10 Proz. betragen soll. Die Dauer der Verbrennung wird durch Einfüllen eines Teiles dieser Mischung in eine Metallrinne und Anzünden an einem Ende beobachtet.

Eine der besten europäischen Explosivstoffabriken stellt folgende Bedingungen an das Holzmehl. Es muß aus weißem, harzfreiem Holze hergestellt sein. Bei seiner Herstellung dürfen Chemikalien oder andere

Reinigungs- und Bleichmittel nicht verwendet werden. Das Holzmehl muß frei von Verunreinigungen sein und besondere Vorsicht getroffen werden, daß weder Nägel noch andere Metallteile vorhanden sind. Der Feuchtigkeitsgehalt darf 5 Proz. nicht überschreiten. Es muß durch ein Sieb von 20 Maschen auf den Linearzentimeter gehen, aber nicht mehr als ein Drittel davon durch ein solches von 40 Maschen. Beim Trocknen darf das Holzmehl weder Säuredämpfen noch zu starker Hitze ausgesetzt werden, damit keine Essig- oder andere Säure oder sonst unerwünschte flüchtige Bestandteile enthalten sind.

IX. Salpetersäure (s. Bd. I, S. 398).

Von der zur Herstellung von Nitroglycerin, Schießbaumwolle usw. verwendeten Salpetersäure verlangt man heutzutage, daß sie mindestens 94 Proz. Monohydrat und nicht mehr als 1 Proz. Untersalpetersäure enthalte, ferner frei von Chlor und Sulfaten sei. In sehr vielen Fabriken wird jedoch die Salpetersäure mit 92—96 Proz. Monohydrat und nicht über 0,75 Proz. Untersalpetersäure verwendet. Die englische Regierung berechnet die salpetrige Säure als HNO_2, wovon nicht mehr als 1,5 Proz. gestattet sind[1]). Man prüft qualitativ auf Chlor, Sulfat und Eisen in der üblichen Weise. Salpetrige Säure ist stets vorhanden, wenn die Säure nicht rein weiß ist. Man untersucht quantitativ:

a) Auf Salpetersäuremonohydrat, indem man in einem Kolben von 100 ccm mit eingeriebenem Glasstöpsel etwas Wasser abwägt, sodann 10 ccm Salpetersäure aus einer Pipette einfließen läßt, abermals wägt und bis zu 100 ccm auffüllt. Von der sorgfältig geschüttelten Mischung nimmt man 10 ccm und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Sodalösung und Methylorange als Indikator. Genauere Resultate erzielt man, wenn man ungefähr 2 g, wie oben angegeben, im Kolben abwägt und das Ganze nach Verdünnen mit Wasser titriert (ausführlich Bd. I, S. 405)[2]).

b) Auf salpetrige Säure (Untersalpetersäure). Die von Lunge angegebene Vorschrift ist nunmehr überall eingeführt. Man gibt in ein Erlenmeyersches Kölbchen eine etwas kleinere als die ungefähr nötige Menge von $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung und läßt aus einer genauen Pipette 2 ccm Salpetersäure Tropfen für Tropfen unter fortwährendem Umschwenken einfließen, wobei die Pipette knapp über die Permanganatlösung zu halten ist. Man verdünnt hierauf mit Wasser und titriert weiter mit Permanganat, bis die entstehende Rosafärbung mindestens

---

[1]) Diese Berechnungsart ist allerdings insofern unrichtig, als in konzentrierter Salpetersäure keine salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure enthalten ist. Da aber die letztere bei der Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure übergeht und die so entstandene Salpetersäure wirksam für Nitrierungszwecke ist, so ist die englische Berechnungsart eigentlich ganz rationell, da sie nur das bei der Anwendung Unwirksame (HNO_2) angibt (s. Bd. I, S. 404).

[2]) Zweckmäßig wendet man zur Titration von starken Salpetersäuren und Mischsäuren die von Berl (Chem. Ztg. 34. 428; 1910) angegebene Flüssigkeitspipette an.

eine Minute lang anhält[1]). 1 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Permanganatlösung entspricht 0,00460g Untersalpetersäure. Das gefundene Gewicht an Untersalpetersäure wird durch das spez. Gew. der Salpetersäure dividiert und mit 100 multipliziert und ergibt dann das Volumgewicht an Untersalpetersäure in Prozenten Monohydrat.

X. Schwefelsäure und Oleum (s. Bd. I, S. 425, 461 und 470).

Die Schwefelsäure muß mindestens 96 Proz. Monohydrat enthalten, wird jedoch häufig mit 97 Proz. verlangt. Sie soll frei von Eisen und anderen mineralischen Bestandteilen sein und kein Arsen enthalten. Man prüft quantitativ durch Titrieren einer gewogenen Menge mit $^{1}/_{10}$ N.-Sodalösung und Methylorange als Indikator. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine Mischung von 50 g Schwefelsäure mit 800 ccm destillierten Wassers darf kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen entstehen.

XI. Mischsäuren und Abfallsäuren (s. Bd. I, S. 407).

XII. Cellulose.

a) **Baumwolle.** Diese soll frei von Schalen und sonstigen fremden Bestandteilen sowie von kurzen Fasern und Staub sein. Rohbaumwolle soll in England nach 4 stündiger Behandlung im Soxhletapparate mit 100 ccm Äther nicht mehr als 1,1 Proz. Fett (am Kontinente 0,2 bis 0,5 Proz.) und im Luftbade bei 100° getrocknet nicht mehr als 8 Proz. Feuchtigkeit enthalten. Einzelne deutsche Fabriken stellen zum Teil höhere Anforderungen. Gut gereinigte Baumwolle darf nicht alkalisch reagieren und soll in destilliertem Wasser binnen zwei Minuten zu Boden sinken, ferner nur Spuren von Chloriden, Kalk, Magnesia, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigen. Im Augenblicke der Nitrierung soll die Baumwolle nicht mehr als 0,5 Proz. Feuchtigkeit enthalten. Der Aschengehalt soll 0,8 Proz. nicht übersteigen.

* Zur Ermittelung des Holzgummigehaltes werden 15 g getrocknete Baumwolle bei 18—20° C mit 300 ccm genau 5 proz. Natronlauge übergossen, die Mischung wird 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann 100 ccm des abgesaugten Filtrats mit 200 ccm 95 proz. Alkohol versetzt und nach Zusatz von Phenolphtalein und 9,5 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mit N.-Salzsäure neutralisiert. Man setzt noch einen Überschuß von mindestens 5 ccm N.-Salzsäure zu und sammelt nach 24 stündigem Stehen den Niederschlag auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit 95 proz.

[1]) Die von Lunge gegebene Vorschrift zur Bestimmung der niedrigeren Stickstoffsäuren weicht von der obigen etwas ab; vgl. Bd. I, S. 404f.

Alkohol und mit Äther aus und wägt nach dem Trocknen bei 100°. Der Gehalt der Baumwolle an Holzgummi soll 2,5 Proz. nicht überschreiten.

b) **Holzzellstoff.** Er soll eine gute Saug- und Tauchfähigkeit besitzen und nicht breiig sein. Auf Trockensubstanz bezogen soll der Aschengehalt 1 Proz., der Fettgehalt 0,5 Proz. und der Holzgummigehalt 1 Proz. nicht übersteigen.

In vielen Fällen ist die Ermittelung des Bleichgrades erwünscht, die annähernd mit Hilfe der Schwalbe-Vignonschen Kupferzahl bestimmt werden kann. Über die Ausführung der Methode vgl. man Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 924; 1910.

Den Grad der Oxycellulosebildung kann man auch kolorimetrisch bestimmen, indem man 0,5 g fein verteilte Cellulose 24 Stunden mit 200 ccm einer Lösung von Methylenblau (0,005 g in 100 ccm) digeriert und das noch in Lösung befindliche Methylenblau im Kolorimeter von Krüß durch Vergleich mit einer Standard-Lösung ermittelt. *

XIII. Glycerin.

(Siehe auch in dem Abschnitte „Spezielle Methoden der Öl- und Fettindustrie“ dieses Bandes.)

Dieses soll ein spez. Gew. von mindestens 1,262 (bei 15,5°) besitzen u. muß frei von Kalk, Schwefelsäure, Chloriden, Arsenik, Zucker und sonstigen Verunreinigungen sein. Es soll durchsichtig und nur sehr leicht gefärbt sein und darf keine freie Säure enthalten außer Spuren von Fettsäure. Auf der Hand verrieben, soll es keinen unangenehmen Geruch. höchstens einen solchen von Karamel zeigen. Mit einer 10 proz. Lösung von Silbernitrat zu gleichen Teilen gemischt, soll es nach 10 Minuten keine schwarze Trübung geben. (Anderswo wird verlangt, daß es mit einem Viertel seines Volumens an 10 proz. Silbernitratlösung an einem dunklen Orte nach 15 Minuten keine dunkelbraune Färbung zeigen soll, ferner daß es, mit dem gleichen Volumen normaler Fehlingscher Lösung gemischt. nach 12 stündigem Stehen im Dunkeln keine Reduktion zeigen darf.) Mit 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Schwefelsäure nitriert, muß das daraus erzeugte Nitroglycerin sich nach 10 Minuten glatt und ohne Flocken scheiden lassen. Wird das so erzeugte Nitroglycerin in Wasser gegossen, so darf sich dieses nicht milchig trüben und muß alsbald nach dem Waschen klar werden. Man prüft auf das spez. Gew. in einem Sprengelschen Pyknometer, ferner qualitativ auf Chlor durch Silbernitrat, auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum, auf Kalk durch oxalsaures Ammon, auf Fettsäure durch die vorhin beschriebene Silberprobe. Die organischen und unorganischen Rückstände werden gefunden, indem man 25 g Glycerin in einer Platinschale auf dem Wasserbade oder Sandbade unter 160° langsam verdampft, bis der Rückstand ziemlich dick geworden ist, dann endgültig in einem Luftbade bei 160° zur Trockne verdampft, wobei man jedoch nach Schalkvijk wiederholt etwas Wasser in den Rückstand spritzt. um Verdicken zu verhindern.

Nach Verdampfung zur Trockne kühlt man im Exsikkator und wägt den Rückstand, welcher die Summe der organischen und unorganischen Verunreinigungen ergibt. Hierauf verascht man den Rückstand durch Glühen der Platinschale und wiegt nach abermaligem Abkühlen im Exsikkator; die Asche ist nun die Menge der unorganischen und die Gewichtsdifferenz die der organischen Verunreinigungen. Erstere sollen nicht mehr als 0,25 Proz. und letztere nicht mehr als 0,10 Proz. betragen. Manchmal wird verlangt, daß eine 50 proz. Lösung, mit Untersalpetersäure behandelt und zwei Stunden lang auf einem Wasserbade erhitzt, keinen Niederschlag geben soll, auch wenn sie dann weiter verdünnt wird. Zur Nitrierung gibt man die Mischsäure in ein Becherglas, das man mit der Hand in einen Eimer kalten Wassers eintaucht und stetig herumschwenkt, während man das Glycerin langsam einlaufen läßt. Nach beendigter Nitrierung gibt man das Gemisch in einen Scheidetrichter und läßt das abgeschiedene Nitroglycerin sowie die Abfallsäure in langen Büretten ½ Stunde lang stehen. Multipliziert man die Anzahl der ccm Nitroglyzerin mit dem spez. Gew. von 1,600, so erhält man das Gewicht des gebildeten Nitroglycerins, das mindestens 200 Proz. des Glyzerins betragen soll.

In deutschen Fabriken verwendet man auch kleine Apparate zur Ausführung von Probenitrierungen. Am gebräuchlichsten ist der Apparat von Schlegel, verbessert durch Novak (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1, 23, 191; 1906), welcher von Ephraim Greiner in Stützerbach geliefert wird. Er besteht im wesentlichen aus einem in ein zweites Gefäß eingesetzten Scheidetrichter mit Stutzen zur Einführung von Preßluft und für ein Thermometer, während der Glycerineinlauf und der Gasabzug in dem eingeschliffenen Stöpsel angebracht sind. Bei diesem Apparate kann man Kältemischungen oder sehr stark abgekühltes Wasser verwenden, wodurch eine Zersetzung möglichst verhindert wird.

XIV. Benzol, Toluol, Naphtalin, Phenol.

(Siehe in dem Abschnitte „Steinkohlenteer“ dieses Bandes.)

XV. Kieselgur.

Wird gewöhnlich in genügender Reinheit im Handel gefunden. Den Gehalt an organischen Bestandteilen findet man durch Glühen, Eisenoxyde, schwefelsaure Tonerde und andere Verunreinigungen in der üblichen Weise. Die Saugfähigkeit prüft man durch Vermischen einer gewogenen Menge Nitroglycerin mit einer gewogenen Menge Kieselgur, Einfüllen der Mischung in eine Holzform und Pressen mit einem Holzstempel, der durch ein bestimmtes Gewicht belastet ist. Die Holzform ist beiderseits offen und wird unten durch ein Stück Pergamentpapier bedeckt. Bei einem beliebig gewählten Gewichte, gewöhnlich 10 Kilogramm pro Quadratzentimeter bei 10 Zentimeter Höhe der Mischung, soll kein Nitroglycerin austreten.

XVI. Vaselin.

Dieses wird hauptsächlich in England bei der Erzeugung des rauchlosen Pulvers verwendet. Er soll frei von fremden Bestandteilen, Schuppen und Flecken sein, einen Flammpunkt von mindestens 205° Celsius haben und bei 38° Celsius mit dem Aräometer nicht weniger als 0,87 spez. Gew. zeigen. In einer offenen Schale über kochendem Wasser abgedampft, soll es nach zwölfstündigem Erhitzen nicht mehr als 0,2 Proz. verlieren. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 30° Celsius sein und das Vaselin soll keine festen mineralischen Bestandteile enthalten sowie frei von Säure sein.

XVII. Kampfer.

(Siehe a. in dem Abschnitte „Organische Präparate" dieses Bandes.)

Natürlicher Kampfer ist in Alkohol und Äther vollkommen löslich. Im reinen Zustande hat er einen Schmelzpunkt von 179,4°, der im Handel übliche sublimierte Kampfer schmilzt bei etwa 177°. Er soll ohne Rückstand verbrennen und nur ein Minimum von unlöslichen Bestandteilen enthalten. Über die Untersuchung des Kampfers siehe Crane und Joyce (Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 386; 1907).

XVIII. Aceton.

(Siehe a. in dem Abschnitte „Organische Präparate" dieses Bandes.)

Kommt im Handel jetzt meist in großer Reinheit vor. Es verrät sich durch seinen charakteristischen Geruch, welchen es aber mit Methyläthylketon und anderen Acetonölen gemein hat. Nach Schwicker kann $^1/_{10000}$ Proz. Aceton noch entdeckt werden, wenn man zu der zu prüfenden Lösung einige Tropfen Ammoniak von 0,890 spez. Gew. und 2 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung fügt. Es bildet sich ein wolkiger Niederschlag von Stickstoffjodür, der beim Umschütteln oder leichten Erwärmen verschwindet und einen Niederschlag von Jodoform entstehen läßt.

In Deutschland und Österreich verlangt man

1. daß das Aceton vollkommen klar und wasserhell sei;
2. daß es sich mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnisse mischen lasse und diese Mischung weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung oder einen Niederschlag zeige;
3. daß es vollkommen neutral sei;
4. daß es mit dem Gewichtsthermoalkoholometer (Apparat von G. H. Schulze, Berlin) bei 15° mindestens 98,5 Proz. zeige;
5. daß es nicht mehr als 0,1 Proz. Aldehyd enthalte;
6. daß bei der jodometrischen Bestimmung des Gehaltes mindestens 98 Proz. reinen Acetons gefunden werden;
7. daß, bei 58° destilliert, mindestens 95 Proz. Aceton übergehen.

In England verlangt man, daß die Flüssigkeit echtes Aceton ohne andere als kleine Mengen von Stoffen sei, welche normale Produkte bei der Erzeugung sind. Es muß farblos und ganz durchsichtig sein und, mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnisse gemischt, keine Trübung geben, auch beim Abdampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen. Das spez. Gew. bei 15,5° soll nicht mehr als 0,800 sein. Wenn bei 15,5° zu 100 ccm Aceton 1 ccm einer 0,10 proz. Lösung von reinem Kaliumpermanganat zugefügt wird, so muß es die deutliche Färbung mindestens 30 Minuten lang beibehalten. Es soll außerdem nicht mehr als 0,002 Proz. Kohlensäure enthalten und überhaupt ganz neutral sein.

Die Aldehyd-Bestimmung erfolgt durch Reduktion einer Silberlösung, welche aus 3 g krystallisierten Silbernitrats, 3 g Ätznatron und 20 g Ammoniaklösung (von etwa 0,9 spez. Gew.) und Auffüllen auf 100 ccm hergestellt wird. Diese Lösung hält sich im Dunkeln längere Zeit. 10 ccm des zu prüfenden Acetons werden mit 10 ccm destillierten Wassers und mit 2 ccm der wie oben hergestellten Silberlösung versetzt und bedeckt eine halbe Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf gießt man die Flüssigkeit vom reduzierten Silber ab und prüft mit Hilfe einer verdünnten Lösung von möglichst hellem Schwefelammonium, ob noch überschüssiges Silber vorhanden ist. Ist dies der Fall, so beträgt der Aldehydgehalt des Acetons weniger als 0,1 Proz. Der Silberüberschuß zeigt sich auch durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit.

Die jodometrische Bestimmung des Acetons wurde zuerst von Krämer angegeben. Es wird nämlich Aceton durch überschüssige Jodlösung bei Gegenwart von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung quantitativ in Jodoform verwandelt:

$$\text{I. } 6\,NaOH + 3\,J_2 = 3\,NaJ + 3\,NaOJ + 3\,H_2O$$

$$\text{II. } CH_3 . CO . CH_3 + 3\,NaOJ = 2\,NaOH + CH_3 . CO_2Na + CHJ_3.$$

Es wird also ein Molekül Aceton durch 6 Atome Jod in ein Molekül Jodoform übergeführt. 58,04 g Aceton entsprechen daher 761,52 Gramm gebundenen Jods. Die nicht in Verwendung gekommene Jodmenge bleibt nach I. als NaJ und NaOJ bestehen und wird bei der Neutralisation mit Salzsäure wieder frei:

$$NaOJ + NaJ + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + J_2,$$

und sie kann mit Hilfe von Natriumthiosulfat gemessen werden.

Zur Analyse werden etwa 4 g Aceton genau gewogen und auf 1 L. mit Wasser verdünnt. 10 ccm dieser Lösung kommen in eine mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche von 250 ccm Inhalt, werden darin mit 50 ccm Normalnatronlauge versetzt und 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zufließen gelassen. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde lang kräftig durch, spült den Stöpsel in die Flasche ab, läßt 50 ccm Normalsalzsäure zufließen und titriert das frei gewordene Jod durch $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von klarem Stärkekleister bis zum Verschwinden der Farbe. Die Anzahl der Kubikzentimeter Thio-

sulfatlösung wird auf Jodlösung umgerechnet und von den verwendeten 50 ccm abgezogen. Die Differenz wird in Gewichtsprozenten des Acetons ausgedrückt, wobei zu berücksichtigen ist, daß 1 g Aceton 1033,8 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung entspricht.

Die Alkalinität wird geprüft, indem man zu 100 ccm Aceton, welche mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt sind, 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Sodalösung zufließen läßt, worauf deutliche Rotfärbung eintreten muß. Eine Lösung von Quecksilberchlorid darf im Aceton keine Trübung hervorrufen.

Die englische Vorschrift für die Prüfung des Säuregehalts besagt, daß 50 ccm Aceton mit 50 ccm destillierten Wassers verdünnt und, mit 2 ccm Phenolphtaleinlösung (1 g auf 1000 ccm 50 proz. Alkohols) versetzt, mit $^1/_{100}$ N.-Sodalösung aus einer Bürette titriert werden, wobei 1 ccm Sodalösung 0,0006 g Essigsäure entspricht.

Nach Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 646; 1904) werden die basischen Substanzen und starken Säuren bestimmt, indem man das Aceton mit einem gleichen Volumen von gekochtem, destilliertem Wasser verdünnt, 2 bis 4 Tropfen einer gesättigten Lösung von Paranitrophenol in Wasser hinzufügt und mit Normalsäure oder Natronlauge titriert. Schwache Säuren können bestimmt werden, indem man mit Wasser wie zuvor mischt, 5 bis 10 Minuten lang kocht, Phenolphtalein hinzufügt und mit Normal-Ätznatron titriert. Kohlensäure wird bestimmt durch Verdünnung mit Wasser und Titrierung ohne Kochen mit Phenolphtalein als Indikator.

Die Bestimmung des Siedepunktes von Aceton muß mit gewisser Vorsicht ausgeführt werden, um ein genaues Resultat zu ergeben. Man wägt 80 bis 100 g Aceton in ein getrocknetes Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt ein, stellt es auf eine 20 cm im Quadrat große und 5 mm dicke Asbestplatte, in deren Mitte ein Loch von 20—25 mm herausgeschnitten ist, und erhitzt es mit freier Flamme. Da das Kölbchen etwa 40 mm Durchmesser am Boden hat, so steht es somit mit Ausnahme des von der Flamme berührten Loches auf allen Seiten auf der Asbestplatte auf und ist gegen die Erhitzung durch Strahlung geschützt. Das Destillat wird in einem trockenen tarierten Fläschchen aufgefangen und gewogen. Aus den angewendeten und erhaltenen Quantitäten kann man den Prozentsatz des bei der Siedetemperatur übergegangenen Produktes leicht berechnen.

XIX. Äthyläther und Essigäther.

Beide kommen im Handel sehr rein vor. Es genügt, sie auf etwaigen Säuregehalt nach der beim Aceton angegebenen Methode zu prüfen, ferner durch Verdampfen einer kleinen Menge zu sehen, ob ein Rückstand oder fremder Geruch verbleibt (genauere Prüfungen s. „Organische Präparate“).

XX. Alkohol.

Kann im Handel in beliebiger Reinheit erhalten werden.

XXI. Diphenylamin.

* Die Bestimmung erfolgt nach Dreger (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 4, 123; 1909) als Tetrabromdiphenylamin. In die alkoholische Lösung des Diphenylamins wird Brom tropfenweise zugesetzt, bis ein Überschuß davon vorhanden ist. Nach Zufügung des doppelten Volumens Wasser zur Flüssigkeit wird unter stetigem Rühren gekocht, bis Alkohol und Brom verjagt sind und das Flüssigkeitsvolumen sich auf die Hälfte verringert hat. Der Niederschlag von Tetrabromdiphenylamin wird auf dem Goochtiegel abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und bei 98—100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bedeuten

n = die gewogene Menge Tetrabromdiphenylamin,
s = die Menge der angewandten Substanz,

dann ergibt sich der Prozentgehalt an Diphenylamin aus

$$x = \frac{34.87 \times n}{s}. *$$

B. Fertige Explosivstoffe.

I. Schwarzpulver.

a) Qualitative Untersuchung.

Das Pulver wird vorerst auf seine physikalische Beschaffenheit geprüft. Es soll, selbst wenn zerrieben, keine Verschiedenheit der Farbe zeigen, noch dürfen sich scharfe Teile wahrnehmen lassen. Über die Hand oder ein Blatt Papier laufen gelassen, darf es nicht abfärben. Die Körner müssen fest sein, und das Pulver muß beim Zerreiben sich vorerst in eckige Splitter zerteilen. Je nach der Pulvergattung sollen die Körner sich innerhalb gewisser durch Siebgarnituren zu prüfender Größen bewegen.

Das kubische Gewicht, nämlich das Gewicht eines Liters Pulver, wird durch das Normallitermaß bestimmt. Das absolute spezifische Gewicht wird gegenwärtig meist durch den Dichtigkeitsmesser von Bianchi geprüft, das von grobkörnigem oder prismatischem Pulver durch den Bodeschen Dichtigkeitsmesser (sämtlich von A. & R. Hahn in Cassel zu beziehen).

Man bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen im Luftbade oder Wasserbade. Die einzuhaltende Temperatur ist 85—90°, in England 160° Fahrenheit (71° C), in Frankreich 70°. Man prüft

qualitativ durch Extrahieren einer kleinen Menge Pulver auf einem Filter mit heißem Wasser und Untersuchen nach dem bei Salpeter angegebenen Verfahren. Schwefel findet man durch Übergießen einer kleinen Menge mit Schwefelkohlenstoff und Abdampfen der abgegossenen Lösung in einem Porzellanschälchen, wobei Schwefelkrystalle entstehen. Kohle findet man durch Digerieren einer kleinen Menge Pulver mit Schwefelkohlenstoff, Filtrieren, Auswaschen mit heißem Wasser, Trocknen des Filters und mikroskopische Untersuchung des Rückstandes.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Salpeter: Man bringt 5 g des Pulvers auf ein mit Wasser angefeuchtetes Filter und laugt den Salpeter durch wiederholtes Aufgießen kleinerer Mengen heißen Wassers vollständig aus, bis die Diphenylaminprobe keine Färbung mehr ergibt. Nach vorsichtigem Eindampfen der Lösung verdampft man bei 280° zur Trockne und wägt den Rückstand.

2. Schwefel: Die gegenwärtig gebräuchlichste Methode ist die von Gay-Lussac. Nach der deutschen Vorschrift mischt man 5 g fein zerriebenen Pulvers mit der gleichen Menge leicht geglühten Natriumcarbonats, setzt hierauf 5 g Kaliumnitrat und 30 g Natriumchlorat hinzu. Das Ganze wird in einem Mörser innig gemischt, sodann in einem Platintiegel anhaltend erhitzt, bis es weiß geworden ist, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und schließlich die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (vgl. Bd. I, S. 324). Das niedergeschlagene Baryumsulfat wird in einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen, woraus sich dann der Schwefelgehalt berechnet.

In Großbritannien und Frankreich wird nach dem von Millon vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet. Man oxydiert 1 Teil Pulver mit 11 Teilen reiner konzentrierter Salpetersäure und 2 Teilen reinem Kaliumchlorat durch langsames Erhitzen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine neue kleine Menge Kaliumchlorat eingetragen und dies so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar und gelblich geworden ist, wobei die verdampfende Flüssigkeit stets durch neue Salpetersäure ersetzt wird. Man verjagt schließlich alle Salpetersäure durch Verdampfen, löst den Rückstand mit heißem Wasser auf, versetzt die Lösung mit Chlorbaryum und verfährt sodann wie gewöhnlich.

Petersen (Zeitschr. f. anal. Chemie 42, 406; 1903) schlägt vor, den Schwefel wie folgt zu bestimmen: Man kocht 0,8 g Pulver mit 40 ccm einer 2 proz. Natriumhydratlösung durch 20 Minuten hindurch, gibt alsdann 50 ccm einer 3 proz. Lösung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd hinzu, kocht 5 Minuten lang, säuert mit Salzsäure an und filtriert. Das gebildete Sulfat wird zur Vertreibung von Salpetersäure abgedampft und dann in üblicher Weise als Baryumsulfat gefällt. Ohne Abdampfen erhält man etwa 0,1 Proz. zu viel Schwefel.

3. Kohle: Der Gehalt an Kohle wird gewöhnlich durch Gewichtsdifferenz gefunden. In Deutschland besteht die Vorschrift, daß man das von der Bestimmung des Salpeters erhaltene Filter mit dem Rückstande an Schwefel und Kohle wieder in den Trichter gibt und diesen in einen mit warmem Wasser von 30 bis 40° geheizten Metalltrichter stellt. Man gießt nun in dieses Filter reinen Schwefelkohlenstoff, dem man den vierten Teil Alkohol zugesetzt hat, wäscht schließlich mit reinem Alkohol aus, trocknet das Filter bei 90° und wägt es. Das Gewicht abzüglich des Gewichtes des Filters gibt den Gehalt an Kohle, die Differenz den an Schwefel.

* Nach den Prüfungsvorschriften der Deutschen Eisenbahnverwaltung soll der wäßrige Auszug von 1 g Schwarzpulver mit 2 ccm dest. Wasser höchstens schwach saure Reaktion zeigen. Beim Lagern von zwei Proben von je 10 g des nicht vorgetrockneten Sprengstoffs in lose verschlossenen Wägegläschen von 35 mm Durchmesser und 50 mm Höhe während 48 Stunden in einem auf 75° erwärmten Trockenschrank darf nur ein unwesentlicher Gewichtsverlust resultieren. *

II. Cellulosenitrate (Nitrocellulose).

a) Qualitative Untersuchung.

Man wird meist unter der Lupe, wenn nötig unter dem Mikroskope, feststellen können, ob das zu untersuchende Produkt Nitrocellulose enthält. Nach Kindt kann man Schießbaumwolle von Baumwolle unterscheiden durch Behandlung einer Lösung von Jod in Jodkalium und nachheriger Befeuchtung mit verdünnter Schwefelsäure; Baumwolle wird blau, Schießbaumwolle gelb gefärbt. Betrachtet man Nitrocellulose unter dem Mikroskope im polarisierten Lichte, so erscheint nichtnitrierte Cellulose hellgelb bis rötlich, während hochnitrierte Cellulose hell oder dunkelblau aufleuchtet. Weniger stark nitrierte Cellulose erscheint manchmal grau[1]). Es ist wichtig, daß keine Nitrokörper sich in dem Gemenge befinden, denn es ist wahrscheinlich, daß die meisten derselben im polarisierten Lichte gefärbt erscheinen. Von Dinitrotoluol ist es sicher, daß es dasselbe Verhalten zeigt wie Cellulosenitrat.

b) Quantitative Untersuchung.

Für die Prüfung von Nitrocellulose, und insbesondere von Schießbaumwolle, wird stets in der Übernahmebedingung ein systematischer Gang der Analyse vorgeschrieben.

---

[1]) Die abweichende Angabe in Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe“, S. 369, beruht auf einer Umstellung der Worte „farblos“ und „irisiert“ beim Umbrechen des Satzes. Das dort erwähnte Verhalten im polarisierten Lichte wurde aus Désortiaux, „Les Poudres usw.“, übernommen. Seitdem haben in dem in London geführten Prozesse „Heidemann gegen die Smokeless Powder Company“,

1. Feuchtigkeit: Man entnimmt ein sorgfältig hergestelltes Muster, zerreibt es mit der Hand und drückt es durch ein feines Metallsieb. Man stellt sodann durch Aufbiegen von Papierbogen kleine Papiertassen her, auf welchen man die Nitrocellulose entweder in einem Luftbade bei 40 bis 50 ^{0} oder besser über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Die gesamten Analysen werden auf Trockengewicht berechnet.

2. Aschengehalt: 5 g getrockneter Nitrocellulose werden mit etwas reinem Paraffin in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel verbrannt. Man kann dies durch Nachhilfe mit einem glühenden Platindrahte befördern, damit die Veraschung bei möglichst niedriger Temperatur erfolge. Die Asche wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak aufgenommen und wiederholt auf 200^0 erwärmt bis zur Gewichtskonstanz. Man kann auch vorteilhaft die organische Substanz durch Abrauchen mit reiner rauchender Salpetersäure zerstören.

3. Kohlensaurer Kalk: 5 g Nitrocellulose werden mit 100 ccm Wasser und 25 cm $^1/_5$ N.-Salzsäurelösung bei 15^0 versetzt. Man kocht die Mischung 6 bis 7 Minuten lang, filtriert sie, wäscht nochmals aus und läßt die abgelaufene Lösung abkühlen. Hierauf titriert man mit $^1/_5$ N.-Natronlauge und Methylorange als Indikator. Aus der Differenz zwischen den verbrauchten Kubikzentimetern Salzsäure und Sodalösung berechnet man den Gehalt an Alkali. Oder man digeriert 5 g Nitrocellulose 24 Stunden lang mit $^1/_2$ N.-Salzsäure, filtriert den Rückstand, wäscht ihn wiederholt aus und trocknet ihn. Der Gewichtsunterschied ergibt den Gehalt an kohlensaurem Kalke.

* 4. Wasserlösliche Beimengungen (Kali-, Barysalpeter). 10 g trockene Nitrocellulose werden in einem gewogenen Filter mit warmem destillierten Wasser ausgewaschen, bis nichts mehr in Lösung geht. Das Filter mit dem verbleibenden Rückstand wird bei 60^0 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5. Paraffin wird durch Ätherextraktion ermittelt. *

6. Stabilitätsprobe: 1 g wird der S. 143 ff. ausführlich beschriebenen Stabilitätsprobe unterworfen. In Deutschland soll Schießbaumwolle bei 132^0 pro 1 g nicht mehr als 3 ccm NO in 2 Stunden (nach der Bergmann - Junkschen Methode (S. 149) untersucht) abspalten und beim Jodkaliumstärketest eine Temperatur von 80^0 25 Min. lang aushalten, in England für Cordit 170^0 F. (76$^2/_3$^{0} C) 10 Minuten lang. Schießbaumwolle, welche kohlensauren Kalk enthält, wird von demselben vorher durch Waschen mit kaltem Wasser, manchmal auch durch verdünnte Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser bis zur Neutralität befreit.

* Die Prüfungsvorschriften der deutschen Eisenbahnverwaltungen enthalten Angaben über Stabilitätsprüfung von Cellulosenitraten bei 145^0.

---

bei dem auch der Verfasser intervenierte, umfangreiche Prüfungen von Nitrocellulose im polarisierten Lichte stattgefunden, und Lunge und Weintraub (Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 471 ff.; 1899) und Mosenthal (ebenda 20, 1970; 1907) haben die Frage systematisch studiert.

Je 0,1 g trockener Nitrocellulose (von höchstens 0,5 Proz. Feuchtigkeitsgehalt) werden in kleine Glasfläschchen von 10 mm Weite und etwa 1 ccm Inhalt eingefüllt. Die Fläschchen werden mit Stanniol abgeschlossen und in dem nachstehend beschriebenen Apparat auf 145° C erhitzt. Genügend gereinigte Nitrocellulose muß das Erhitzen 5 Minuten lang aushalten, ohne zu verpuffen.

Die Versuchsanordnung ist folgende:

Ein zylindrisches Kupferbad von 10 cm Durchmesser und 8 cm Höhe, dessen Deckel mit 5 Öffnungen versehen ist, wird mit Maschinenöl gefüllt. Eine Öffnung des Deckels dient zum Einsetzen des Thermometers, die übrigen 4 Öffnungen nehmen kupferne Einsatzröhren auf, die mit Korkstopfen eingesetzt werden. Die Röhren müssen einen Innendurchmesser von 13 mm haben und 4 cm tief in das Öl eintauchen. Der Boden der Röhren muß mit einer dünnen Asbestschicht belegt sein.

Nachdem das Bad auf 145° gewärmt ist, werden die mit Nitrocellulose gefüllten Fläschchen in die Kupferröhren eingebracht. Sodann wird festgestellt, ob und wann bei 4 Proben innerhalb 5 Minuten Verpuffung erfolgt.

7. Verpuffungstemperatur. Etwa 0,1 g getrocknetes Cellulosenitrat wird in einem Reagenzglas (125 mm Höhe, 15 mm lichte Weite, 0,5 mm Wandstärke) in ein auf 100° erwärmtes Ölbad getaucht. Das Reagenzglas muß genau 45 mm in das Öl hineintauchen und 40 mm über den Deckel des Ölbades herausragen; ferner muß sich die Mitte der Quecksilberkugel des benutzten Thermometers in gleicher Höhe mit dem Boden der Reagenzgläser befinden. Durch Erhitzen wird die Temperatur des Öles in der Minute um rund 5° C gesteigert, so daß nach 16 Minuten 180° C erreicht werden. Die Verpuffung darf nicht unter 180° C stattfinden.*

8. Stickstoffbestimmung: Diese wird gegenwärtig fast allgemein mit dem Lungeschen Gasvolumeter (Bd. I, S. 156 u. 383) ausgeführt. Man wägt etwa 0,6 g getrocknete Nitrocellulose in einem kleinen Wägefläschchen genau ab, fügt 6—8 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und läßt 20 bis 30 Minuten lang stehen, bis die Nitrocellulose vollständig aufgelöst ist. Hierauf wäscht man sie mit konzentrierter Schwefelsäure in das Nitrometer ein, spült etwa 10 ccm 75—80proz. Schwefelsäure nach und wäscht auch den Fülltrichter des Nitrometers damit aus. Nach erfolgtem Schütteln des Nitrometers in der üblichen Weise und Abkühlenlassen liest man die Anzahl der entwickelten Kubikzentimeter Stickoxyd ab, wobei man die Vorsicht gebraucht, die Temperatur endgültig erst nach 20 Minuten zu nehmen. Es wurde dem Verfasser mitgeteilt, daß durch Lösen der Schießbaumwolle in mit Eis gekühlter Schwefelsäure ein Mehrgehalt von etwa 0,2 Proz. Stickstoff gefunden werde, doch haben von mehreren Chemikern gleichzeitig sorgfältigst ausgeführte Versuche diese Ansicht nicht bestätigt.

In den deutschen Staatsfabriken verwendet man den Apparat von O. Lubarsch (Programm des Friedrichs-Realgymnasiums Berlin 1885) (Bd. I S. 164). Das von Lunge angegebene Anhängefläschchen (Bd. I.

S. 163) scheint jedoch dem Verfasser ebenso gut und bequemer zu handhaben zu sein.

* Manche Cellulosenitrate, besonders gelatinierte und gepreßte, zeigen eine sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit in konz. Schwefelsäure und werden auch von kochender Eisenchlorürlösung (Methode von Schlösing - Grandeau) nur sehr langsam angegriffen. Abgesehen von dem großen Zeitverluste entstehen speziell bei der nitrometrischen Analyse Fehler durch Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf die organischen Komponenten, wobei Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd entstehen, welche beim Schütteln mit Quecksilber entbunden werden und ein zu hohes Resultat bedingen. In solchen Fällen gibt die Methode von Berl und Jurrissen (Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 241; 1910 und Zeitschr. f. das ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 5, 61; 1910) gute Resultate und kann auch bei Analyse leicht löslicher Nitrate mit Vorteil angewendet werden, wenn es auf rasche Durchführung der Untersuchung ankommt.

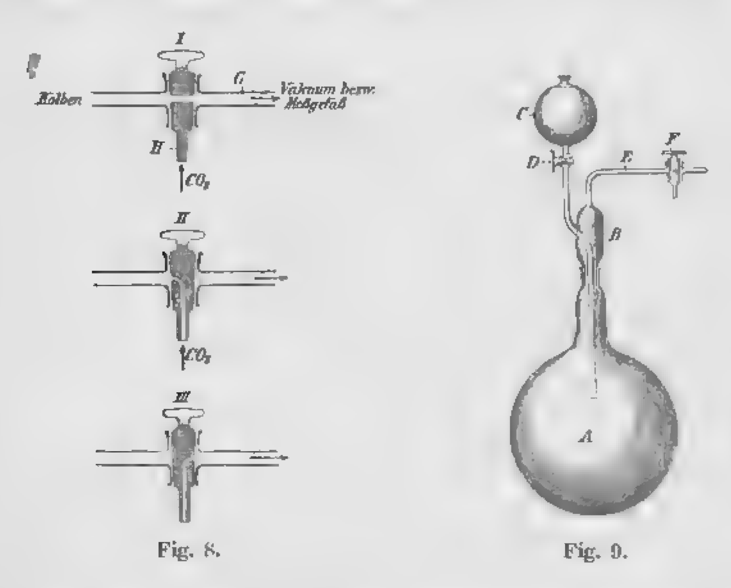


Fig. 8. Fig. 9.

Die Analyse wird in einem „Zersetzungskolben"[1]) (Fig. 9), einem starkwandigen Rundkolben (A) von 250 bis 300 ccm Inhalt, durchgeführt. Durch einen sorgfältigst ausgeführten Glasschliff ist eine Glashaube (B) anzufügen, welche einerseits einen Tropftrichter C mit Glashahn D, andrerseits ein Kapillarrohr (E) trägt, das durch einen Dreiweghahn (F) abschließbar ist. Schliffstelle und Glashähne müssen vor jedem Versuch mit einem trockenen, weichen Tuche gereinigt und mit Hahnfett (aus warmem Vaseline und Rohkautschuk bereitet) gefettet werden.

---

[1]) Zu beziehen bei Dr. Bender & Dr. Hobein, Zürich.

Der Gang der Untersuchung ist ein verschiedener, je nachdem in konzentrierter Schwefelsäure leicht oder schwer lösliche Nitrate, Nitrite oder Gemische zur Analyse kommen, und ob der in Nitrogruppen gebundene Stickstoff mitbestimmt werden soll.

Arbeitsweise bei leicht löslichen Salpetersäure- und Salpetrigsäurederivaten.

Bei leicht löslichen Nitraten und Nitriten wird die zu analysierende Substanz in den „Zersetzungskolben" eingebracht und der Dreiweghahn (*F*) mit der einen Ableitung (*G*) mit einer gut saugenden Wasserstrahlpumpe, mit der anderen Ableitung (*H*) mit einem luftfreien Kohlendioxydentwicklungsapparate in Verbindung gebracht (Fig. 8). Man evakuiert den Apparat (Hahnstellung I), hebt das Vakuum durch Einströmenlassen von trockenem Kohlendioxyd (Stellung II) auf, wiederholt dies dreimal, evakuiert schließlich möglichst vollständig, dreht dann den Hahn (*F*) in Stellung III und löst die Verbindungen mit Wasserstrahlpumpe und Gasentwicklungsapparat. Nun läßt man durch den Trichter (*C*) ca. 10—15 ccm konzentrierte Schwefelsäure — natürlich unter Vermeidung des Mitreißens von Luft — in den Kolben eintreten und bewirkt durch gutes Schütteln die rasche Lösung der Substanz. Nach vollzogener Lösung werden nun durch den Tropftrichter 1—2 ccm Quecksilber eingebracht und durch Schütteln die Reduktion der Salpetersäure bzw. der Nitrosylschwefelsäure bewerkstelligt.

Nachdem die Temperatur gesunken und man durch intensives Schütteln die Reaktion zu Ende gebracht hat, hebt man das im „Zersetzungskolben" noch vorhandene Vakuum durch Eintretenlassen von ausgekochter (also luftfreier) gesättigter Natriumsulfatlösung auf, wobei man Sorge zu tragen hat, daß sich nicht die Eintrittskapillare bei Glashahn (*D*) durch Glaubersalzkrystalle verstopfe. Man verbindet nun den „Zersetzungskolben" mit einem Meßgefäß (Lungesches Kugelnitrometer oder Hempelsche Gasbürette), das entweder mit Quecksilber oder ausgekochter Glaubersalzlösung oder mit verdünnter luftfreier ca. 20—30 proz. Kalilauge gefüllt ist. (Die Anwendung zu konzentrierter Lauge ist zu vermeiden, da diese mit dem Stickoxyd unter Bildung von löslichem Stickoxydul reagiert.)

Durch Heben des Niveaurohrs des Meßgefäßes füllt man bei Stellung III des Dreiweghahnes die Verbindungskapillare und die Kapillare des Hahnes *F* mit der Sperrflüssigkeit, und entfernt dadurch die darin befindliche Luft. Der Dreiweghahn wird nun in die Stellung I gedreht, wodurch der „Zersetzungskolben" mit dem Meßgefäß kommuniziert und durch Einfließenlassen von luftfreier Glaubersalzlösung oder luftfreiem Wasser in den Zersetzungskolben und Senken des Niveaurohres des Meßgefäßes das Stickoxyd vollständig in das Meßgefäß übergetrieben. Dient Quecksilber oder Glaubersalzlösung als Sperrflüssigkeit, dann läßt man einige ccm luftfreier Lauge zur Absorption der beim Evakuieren im Zersetzungskolben verbliebenen Kohlendioxydreste

bzw. des bei der Reaktion neuentstandenen Kohlendioxyds (Schwefeldioxyds) eintreten, schüttelt, schichtet auf das Quecksilber oder die Glaubersalzlösung noch etwas Lauge und liest nach beendetem Wärmeaustausch das Volumen des gebildeten Stickoxyds ab. Bei Anwendung größerer Kaliumhydroxydmengen muß die Löslichkeit des Stickoxyds in diesen berücksichtigt werden, die bei Zimmertemperatur 0,4 Volumprozente beträgt, d. h. daß für je 10 ccm Lauge 0,04 ccm Stickoxyd zum abgelesenen Volumen zuzufügen sind.

Arbeitsweise bei schwer löslichen Cellulosenitraten.

Die zu untersuchende fein zerteilte Substanz wird in den „Zersetzungskolben" eingebracht, wobei sie möglichst auf den Boden des Kolbens zu liegen kommen soll und das Hängenbleiben einzelner Stücken am Kolbenhals vermieden wird. Nach mehrmaligem Evakuieren des Kolbens und Füllen mit Kohlendioxyd, wie S. 122 beschrieben, werden in den stark evakuierten, nunmehr luftfreien Kolben 40 ccm konz. Schwefelsäure eingesogen, mit wenigen Tropfen Wasser oder besser verdünnter (30 proz.) Schwefelsäure die Eintrittskapillare ausgespült und nun 4—5 ccm gesättigter Chromsäurelösung unter Vermeiden von Lufteintritt einfließen gelassen. Durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme (Schutzbrille!) und schwachem Bewegen des Kolbens wird die organische Substanz zu Kohlendioxyd und wenig Kohlenoxyd verbrannt, worauf der vorhandene Stickstoff in einer Oxydationsstufe vorhanden ist, die beim nachfolgenden Schütteln mit Quecksilber zu Stickstoff reduziert wird.

Die Manipulation ist gefahrlos und in wenigen Minuten beendigt. Man kühlt nunmehr ab, verdrängt die Chromsäurelösung in der Eintrittskapillare durch wenig verdünnte Schwefelsäure, läßt 2—3 ccm Quecksilber in den Zersetzungskolben eintreten und bewirkt durch intensives Schütteln die Reduktion der Chromschwefelsäuren zu Chromoxydverbindungen und der Stickstoffsäuren zu Stickoxyd. Nach beendetem Schütteln bis zum Erkalten des Kolbens und grüner Färbung seines Inhalts wird das gebildete Gasgemisch wie oben beschrieben in das Meßgefäß übergeführt und das entstandene Kohlendioxyd mit Lauge absorbiert.

Um bei großen Kohlendioxyd- und geringeren Stickoxydgehalten mit einem kleinen Meßgefäß, z. B. einem Nitrometer von 50 ccm Inhalt, auszukommen, arbeitet man zweckmäßig in der Weise, daß in den Becher des Nitrometers Lauge eingegeben wird. Bei Stellung I des Doppelbohrungshahnes *F* läßt man Gas, das durch Einlaufenlassen von Glaubersalzlösung in den Zersetzungskolben verdrängt wird, in das Nitrometer durch Senken des Niveaurohres bis zu fast vollständiger Füllung des Rohres eintreten. Man schließt nun den Hahn *D* des Zersetzungskolbens und läßt durch rasches Öffnen des Doppelbohrungshahnes des Nitrometers kleine Mengen Lauge in das Meßrohr, in dem man Unterdruck erzeugt hat, einlaufen. Die Lauge absorbiert die

Hauptmenge des unterdes übergetriebenen Kohlendioxyds. Man stellt nun wieder die Verbindung mit dem Zersetzungskolben her, treibt neuerdings vom Gasgemisch möglichst viel ins Nitrometer über und wiederholt die oben beschriebene Manipulation so oft, bis alles Gas im Meßgefäß sich befindet. Durch Schütteln bringt man die letzten Kohlendioxydmengen zur Absorption und liest nach beendetem Temperatur- und Druckausgleich ab (Ablesung a ccm).

Das resultierende Gasgemenge besteht neben Stickoxyd noch aus kleinen Mengen Kohlenoxyd und Stickstoff. Es wird in eine mit gesättigter Ferrosulfatlösung gefüllte Drehschmidtsche Absorptionspipette gedrückt, durch intensives Schütteln das Stickoxyd absorbiert und die Restgase in das Meßgefäß zurückgeführt. (Ablesung b ccm.) Die Differenz (a — b) ccm wird mit Berücksichtigung der unten angegebenen Tabelle für die Tensionswerte von Wasserdampf über verdünnter Kalilauge auf 0° und 760 mm reduziert und die Berechnung ausgeführt.

Bedingung für das Gelingen der Untersuchung ist das Dichthalten der Schliffstelle und der Hähne. Es ist zweckmäßig, sich von dem guten Zustand des Apparates einfach dadurch zu überzeugen, daß man den Zersetzungskolben, wie oben beschrieben, mehrmals evakuiert, mit Kohlendioxyd die Luft verdrängt und nach dem letzten Auspumpen des Kolbens luftfreies alkalisches Wasser durch den Tropftrichter *C* eintreten läßt. Die Flüssigkeit muß dann den Apparat vollständig ausfüllen.

Tension des Wasserdampfes in mm Hg über Lösungen von Kaliumhydroxyd (Bunsen).

t°	30 Tle. KOH 100 Tle. H_2O	t°	30 Tle. KOH 100 Tle. H_2O
7	5,9	20	13,9
8	6,3	21	14,8
9	6,8	22	15,8
10	7,3	23	16,8
11	7,8	24	17,8
12	8,3	25	18,9
13	8,9	26	20,1
14	9,5	27	21,3
15	10,1	28	22,5
16	10,8	29	24,0
17	11,3	30	25,4
18	12,1		
19	13,1		

Ohne Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure werden bei der gewöhnlichen nitrometrischen Analyse von Cellulosenitraten, welche Zusätze wie Diphenylamin, Anilin, Harnstoff, Vaseline, Paraffin, Harze, Kampfer usw. enthalten, zu kleine Resultate für Stickstoff erhalten, während nach der Methode von Berl-Jurrissen richtige Werte re-

sultieren; demnach ist diese auch für die Analyse von Celluloid anwendbar. Bei Gegenwart von Nitroverbindungen ergibt letztere Methode den Gesamtstickstoff (Salpetersäureester- und Nitrogruppenstickstoff), während ohne Verbrennung nur der Salpetersäureesterstickstoff angezeigt wird (s. S. 135).

Über die von Wohl und Poppenberg vorgeschlagene nitrometrische Methode vgl. man Bd. I, S. 179.*

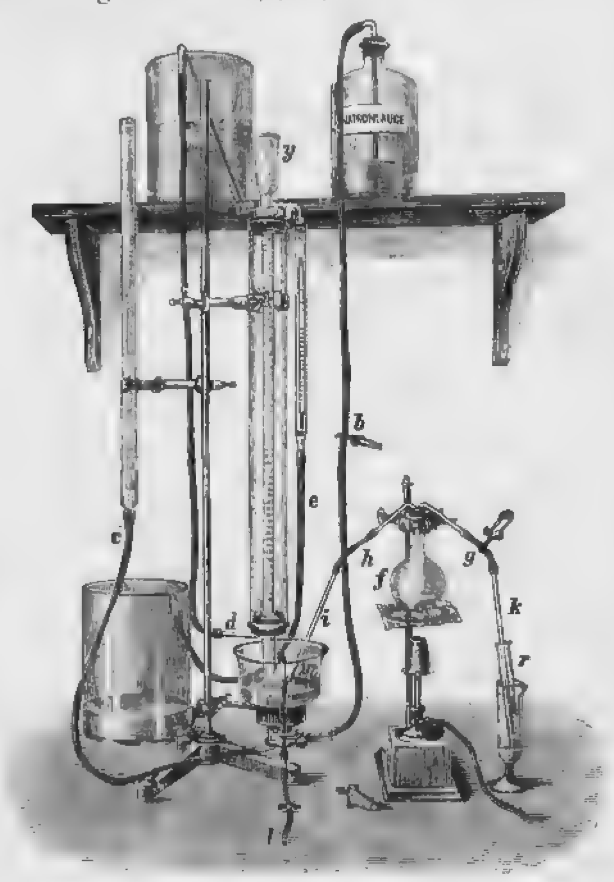


Fig. 10.

Die französische Regierung bedient sich der Schlösingschen Methode, welche von Schultze und Tiemann modifiziert und von Dr. R. Schmidt wesentlich verbessert wurde (vgl. Bd. 1, S. 385). Der hierzu verwendete Apparat ist in Fig. 10 (aus Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe") abgebildet. Er besteht aus einem Glaszylinder, in welchem sich eine graduierte Röhre durch zwei Stopfen eingesetzt befindet. Die Röhre trägt oben einen Glashahn *a* mit Trichter *y*. Sie

wird in eine Glaswanne *w* eingesetzt, welche unterhalb einen durchbohrten Gummistopfen trägt, und dieser ist durch ein gläsernes T-Stück einerseits mit dem die ausgekochte, also luftfreie Natronlauge enthaltenden Gefäße, andererseits mit dem Meßrohre *c* verbunden. Man öffnet den Glashahn *a* und den Quetschhahn *b* und läßt die Natronlauge allmählich in die graduierte Röhre einfließen, wobei das Rohr *c* geschlossen gehalten wird. Sobald die Bürette bis zur Hälfte des Fülltrichters *y* mit Lauge gefüllt ist, schließt man die Hähne *a* und *b* und öffnet *c*. Durch den Schlauch *d* tritt in den unteren Teil des Glasgefäßes Kühlwasser ein und läuft durch den Schlauch *e* ab. Man wägt 0,600 bis 0,650 g Nitrocellulose in einem verschlossenen Wägegläschen ab und füllt sie in das Kölbchen *f*. Das Wägegläschen wird sodann mit etwa 25 ccm Wasser nachgespült. In das Kölbchen sind durch einen doppelt durchbohrten Stopfen zwei Glasröhren eingelassen, von denen das eine durch entsprechende Verbindungen in das Reagenzglas *r* und das andere in die mit Natronlauge gefüllte Wanne *w* eintaucht. Durch abwechselndes Öffnen und Schließen der Quetschhähne *g* und *h* wird das Kölbchen nun luftleer gekocht. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, schließt man die Quetschhähne *g* und *h* und entfernt die Gasflamme. Hierauf füllt man in das Reagenzgläschen *r* 25 ccm konzentrierter Eisenchlorürlösung und 10 bis 15 ccm konzentrierter Salzsäure und saugt dieselben durch Öffnen des Quetschhahnes *g* in das Entwicklungskölbchen *f* ein, doch so, daß keine Luft hineingerät, und spült mit einigen Kubikzentimetern Wasser nach. Man schließt sodann den Quetschhahn *g*, setzt das Rohr *i* unter die Bürette und leitet die Entwicklung des Stickoxydgases durch Erhitzen des Kölbchens ein. Sobald der Gasdruck in dem Kölbchen stärker geworden ist als der äußere Luftdruck, so bläht sich der Verbindungsschlauch auf, worauf man den Quetschhahn *h* öffnet und so lange unter häufigem Umschütteln des Kölbchens kocht, bis keine Stickoxydblasen mehr in der Natronlauge aufsteigen und andererseits durch das Überdestillieren von Salzsäure ein knatterndes Geräusch entsteht. Man schließt nun den Quetschhahn h und öffnet den Hahn *g*, setzt die Bürette wieder luftdicht auf den in der Wanne *w* befindlichen Gummistopfen auf und kühlt so lange, bis das durch *e* abfließende Wasser dieselbe Temperatur zeigt wie das durch *d* in den Kühlmantel eingeführte, was durch in der Glasröhre und in der Röhre *e* angebrachte Thermometer beobachtet wird. Bringt man nun das Niveau der Natronlauge im Meßrohr durch Heben oder Senken desselben auf gleiche Höhe mit dem Niveau der Natronlauge in der Bürette, so kann man das erhaltene Volumen Stickoxydgas bis auf $^1/_{10}$ ccm genau ablesen und in bekannter Weise den Stickstoffgehalt berechnen. Die in der Wanne befindliche gebrauchte Natronlauge zieht man durch die Schlauchverbindung *l* in ein unter dem Tische befindliches Gefäß ab.

Die Eisenchlorürlösung wird durch Auflösen von Eisennägeln in konzentrierter Salzsäure hergestellt, wobei das Eisen im Überschusse vorhanden sein muß. Wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, so

filtriert man die Lösung warm durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure an. Die als Absperrflüssigkeit dienende ausgekochte luftfreie Natronlauge hat einen Gehalt von 25 bis 30° Bé.

Die mit dem Schultze-Tiemannschen Apparate erzielten Resultate sind durchschnittlich etwas höher (etwa 0,2 Proz.) als mit dem Lungeschen Nitrometer. Die von Chenel vorgeschlagene Modifikation der Kjeldahlschen Methode (Mémorial des Poudres et Salpêtres, Bd. 8, S. 45) hat sich nicht eingebürgert.

Der Stickstoffgehalt wird gewöhnlich in Prozenten ausgedrückt; in Frankreich bezeichnet man ihn in ccm NO auf 0° und 760 mm reduziert pro g Nitrocellulose. 1 ccm NO entspricht 0,0626 Proz. N; oder 1 Proz. N = 15,98 ccm NO.

*	Berechnet	
	Proz. N	ccm NO (reduz.) pro 1 g
$C_{24}H_{28}(ONO_2)_{12}O_8$	14.15	226.12
$C_{24}H_{29}(ONO_2)_{11}O_9$	13.48	215.43
$C_{24}H_{30}(ONO_2)_{10}O_{10}$	12.76	203.87
$C_{24}H_{31}(ONO_2)_9O_{11}$	11.97	191.32
$C_{24}H_{32}(ONO_2)_8O_{12}$	11.12	177.65

Busch verseift Cellulosenitrate durch Erwärmen mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt nach dem Ansäuern und Erwärmen die frei gemachte Salpetersäure nach seiner Nitronmethode (s. Bd. I, S. 390).

Nach unveröffentlichen Versuchen von Berl und Weiss kann man nach Verbrennung des Salpetersäureesters mit Chromsäure und Schwefelsäure im „Zersetzungskolben" mit Wasser verdünnen, mit Ferrum reductum hydrogenio (s. Bd. I. S. 380) reduzieren und das gebildete Ammoniak durch Destillation titrimetrisch bestimmen.

9. Bestimmung der nicht nitrierten Cellulose: 5 g trockene Nitrocellulose werden ½ Stunde lang mit einer gesättigten Lösung von Schwefelnatrium gekocht, sodann 24 Stunden lang stehen gelassen und dekantiert. Hierauf kocht man sie abermals ½ Stunde lang mit einer frischen Lösung von Schwefelnatrium. Der Rückstand wird auf einem Goochtiegel oder einem getrockneten Leinwandfilter gesammelt, dessen Gewicht bekannt ist, sodann mit heißem destillierten Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Bleiacetat keine Färbung gibt. Hierauf wäscht man ihn mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaktion gibt. Man trocknet das Filter, löst den Rückstand ab und trocknet auf einem Uhrglase bei 50°. Das Gewicht des getrockneten Filters abzüglich des Gewichtes der Asche, welches man durch Kalzinieren des Filters in einem Platintiegel erhält, ergibt das Gewicht der nicht nitrierten Cellulose.

In den Vereinigten Staaten kocht man 5 g Nitrocellulose durch 30 Minuten mit 30 ccm gesättigter Lösung von zinnsaurem Natron, läßt 24 Stunden lang absitzen und dekantiert. Der Rückstand wird ein zweites Mal gekocht, dann auf einem gewogenen Filter filtriert und gewaschen. Sodann wäscht man 3- oder 4mal mit 5 proz. Salzsäure zur Entfernung metallischer Salze, endlich mit Wasser bis zur Neutralität, trocknet und wägt.

Lunge und Weintraub (Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 473; 1899) haben ein Verfahren zur Bestimmung der nicht nitrierten Cellulose angegeben, das auf der Umwandlung des Cellulosenitrats in wasserlösliche Stoffe bei der Verseifung mit Natriumäthylat beruht. Das Cellulosenitrat wird in Aceton gelöst, mit einer Mischung von alkoholischem Natriumäthylat und Aceton versetzt, unter Umschütteln auf 40—50° erwärmt, von den braunen Alkalisalzen abfiltriert, zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser nachgewaschen, wobei die braunen Alkalisalze sich lösen. Der Rückstand, nicht nitrierte Cellulose, wird mit heißem, mit Salzsäure angesäuerten Wasser gewaschen. Für die meisten Zwecke ist die einmalige Behandlung mit Natriumäthylat genügend, nur in besonderen Fällen, wo wenig nicht nitrierte Cellulose vorhanden ist, oder wo es auf große Genauigkeit ankommt, wird die Behandlung mit dem Natriumäthylat-Acetongemisch wiederholt. Über die bei dieser Reaktion entstehenden Reaktionsprodukte vgl. man Berl und Fodor (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen, 5, 254, 269; 1910).

10. Lösliche Nitrocellulose: Die englische Vorschrift ist, wie folgt: Man gibt genau 50 grains (etwa 3¼ g) Schießbaumwolle in einen mit Stöpsel versehenen gläsernen Zylinder von 200 ccm Fassungsraum, übergießt sie mit 150 ccm Ätheralkohol (2 Teile Äther, 0,735 spez. Gew., 1 Teil Alkohol, 0,805 spez. Gew.) und läßt sie 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digerieren, wonach man absitzen läßt. Sobald die Lösung oberhalb der Schießbaumwolle klar geworden ist, werden 75 ccm davon in ein kleines, gewogenes Fläschchen gebracht, der größere Teil des Lösungsmittels daraus durch Destillation im Wasserbade entfernt und der Rest im Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 50° C (120° F) ausgetrieben, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Multipliziert man das Gewicht der extrahierten löslichen Schießbaumwolle mit 2, so erhält man unmittelbar den Prozentgehalt an löslicher Schießbaumwolle im Muster.

* Nach Kast (Spreng- und Zündstoffe S. 930) übergießt man in einem 500-ccm-Meßzylinder mit Glasstöpsel 2 g fein gesiebtes und gut getrocknetes Cellulosenitrat mit 215 ccm Alkohol (spez. Gew. 0,816 bei 15°), fügt dann 285 ccm Äther (spez. Gew. 0,720) zu, schüttelt innerhalb 5 Stunden öfters um und läßt gut absitzen. Von der überstehenden klaren Lösung werden 250 ccm abgetrennt und nach Zusatz von ca 10 ccm Wasser vorsichtig zur Trockne gebracht, eine halbe Stunde bei 80° getrocknet und gewogen.*

In den Vereinigten Staaten[1]) werden 3 g Schießbaumwolle in einem graduierten Zylinder von 150 ccm mit 50 ccm absolutem Alkohol 30 Minuten lang digerieren gelassen, dann 100 ccm reiner Äther hinzugefügt und während 12 Stunden häufig geschüttelt. Nach dem Absetzen werden 50 ccm der Lösung in einem Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand als lösliche Schießbaumwolle angesehen. Zur Kontrolle nimmt man ein zweites Mal 50 ccm, schlägt die lösliche Nitrocellulose mit Chloroform nieder und filtriert durch ein gewogenes Leinenfilter. Dieser Niederschlag wird ein zweites Mal mit einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Äther aufgelöst, wieder mit Chloroform niedergeschlagen, bei 50° getrocknet und gewogen.

11. Sublimat (s. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **3**, 412; 1908). Früher hat man zu Schießbaumwollkörpern für die technischen Truppen einen Zusatz von Sublimat gemacht, um die Schimmelbildung zu verhindern. Die Eigenschaft des Sublimates die Wärmeprobe zu maskieren, hatte zur Folge, daß Explosivstoffe, welche Sublimat enthielten, zurückgewiesen wurden, und man hat eine ganze Anzahl von Methoden erdacht, um das Sublimat zu entdecken. Da es sich hier um ganz geringe Mengen handelt (eine Menge von 1 in 100 000 genügt, um den Test um mindestens 20 Minuten zu erhöhen), so müssen sehr empfindliche Methoden zur Anwendung kommen. In Deutschland erhitzt man den Explosivstoff in einem Reagenzglase im Wasserbad auf 80° und läßt die Dämpfe über Blattgold streichen, auf welchem sich dann Amalgamflecke zeigen, falls Quecksilber vorhanden ist. Diese von Professor Hodgkinson angegebene Methode ist sehr empfindlich, und in verschiedenen Modifikationen kann sie auch zur quantitativen Bestimmung verwendet werden. In Großbritannien wird das Sublimat durch Erhitzen und Beobachtung eines durch die Dämpfe schlagenden elektrischen Funkens mittels Spektroskopes nachgewiesen (s. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **4**, 52; 1909).

12. Die Faserlänge wird mit dem Mikrometer gemessen.

III. Nitroglycerin und Dynamite.

Nitroglycerin für sich allein kommt selten im Handel vor, höchstens manchmal mit Äthylalkohol oder Aceton versetzt. Eine Untersuchung wird deshalb nur im Fabrikslaboratorium nötig sein. Befindet es sich in einer Lösung, so wäscht man es mit Wasser und filtriert es durch scharf getrocknetes Salz. Den Wassergehalt bestimmt man im Exsikkator über Chlorcalcium (nicht über Schwefelsäure!).

Das Nitroglycerin muß auf Säure und Alkalinität geprüft werden. Man übergießt eine Probe in einem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser, schüttelt kräftig durch und scheidet das Wasser ab. Einige Tropfen Methylorange oder Kongorot zeigen, ob das Nitroglyzerin neutral ist. 1—2 Tropfen $\frac{1}{4}$ N.-Salzsäure sollen sofort Farben-

[1]) Williams (Journ. of the Franklin Institute **1899**, 209).

umschlag ergeben. Den Stickstoffgehalt bestimmt man durch das Lungesche Gasvolumeter, der bei reinem, trockenem Nitroglycerin stets mit 18,51 %, das ist der der theoretischen Zusammensetzung, gefunden wird.

* Silberrad, Philipps und Merrimann (Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1601; 1906) verseifen Nitroglycerin in ätherischer Lösung mit Natriumalkoholat, destillieren den Äther ab, reduzieren die Verseifungsprodukte mit 50 g Zink-Eisen (2 Teile Zink, 1 Teil Eisen) und 50 ccm 40 proz. Natronlauge und bestimmen das gebildete Ammoniak durch Destillation in vorgelegte $^1/_5$ N.-Salzsäure. 1 ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure entspricht 0,01514 g Nitroglycerin. *

Das Nitroglycerin wird ferner auf Stabilität geprüft. In England soll es für Cordit die Wärmeprobe bei $82^2/_{10}{}^0$ C 18 Minuten bestehen. In Deutschland darf beim Erhitzen von 1 g Nitroglycerin bei 80° innerhalb 10 Minuten keine violette Färbung von Jodzinkstärkepapier eintreten.

* Die anderen technisch verwendeten Salpetersäureester des Glycerins, das $\alpha\alpha$- und das $\alpha\beta$-Glycerindinitrat (berechneter Stickstoffgehalt 15,39 %), werden wie das Glycerintrinitrat, das Nitroglycerin, untersucht. Sie können nach Will (Ber. 41, 1107; 1908) in Form der p-Nitrobenzoylester identifiziert werden. Schmelzpunkt des

$\alpha\alpha$-Glycerindinitrat-p-nitrobenzoylesters 94°,
$\alpha\beta$- „ „ 81°.

Dinitrochlorhydrin [Erstarrungspunkt + 5°] wird wie das Glycerintrinitrat geprüft (s. Kast, a. a. O., S. 972). Gemische mit Glycerintrinitrat werden durch Stickstoff- und Chlorbestimmung untersucht. Nach der Angabe der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-Aktiengesellschaft, Berlin, werden 0,5 g des Gemisches mit 10 ccm einer 15 proz. alkoholischen Kalilauge 15 Minuten unter Rückfluß gekocht, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, nach dem Aufnehmen mit Wasser und Oxydation des Nitrits mit Permanganat nach erfolgter Neutralisation mit Salpetersäure nach Volhard das Chlor mit $^1/_5$ N.-Silbernitratlösung titriert. *

Falls das Dynamit Nitroglycerin bloß aufgesaugt und nicht gelatiniert enthält, so ist folgender Gang der Analyse am meisten zu empfehlen[1]). Man behandelt etwas Dynamit mit wasserfreiem Äther und prüft das zurückbleibende Öl, indem man einen Tropfen mit einem Stückchen Filtrierpapier aufsaugt und auf einen Amboß schlägt. Löst man das Öl in Alkohol und versetzt es mit einer Lösung von Schwefelammon in Alkohol, so bildet sich zunächst Polysulfid, und endlich scheidet sich Schwefel aus. Bringt man einen Tropfen des Öles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenvitriol und erwärmt diese, so erhält man die Stickoxydreaktion. Bringt man einen Tropfen des Nitroglycerins in eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit wenig Zinkspänen versetzte Lösung von Jodkaliumstärkekleister, so wird die Flüssigkeit blau. Wenn der ölige Rückstand offenbar gleichförmig ist, sein spez. Gew. etwa 1,6 beträgt und keinen besonderen

[1]) Heß, Mitteilungen des k. k. Militärkomitees, 1881.

Geruch zeigt, so kann man annehmen, daß er nur aus Nitroglycerin bestehe. Hat man unreinen Äther angewendet, so werden sich dessen Verunreinigungen im Rückstande finden. Sind mehr als Spuren von Schwefel, Paraffin oder Harz vorhanden, so scheiden sich dieselben aus dem Nitroglycerin aus. Um diese zu prüfen, nimmt man e was von der ausgeschiedenen Substanz und preßt sie zwischen Filtrierpapier ab. Der Schwefel scheidet sich in Krystallform ab und ist daran sowie an dem Geruche und seiner Flamme beim Entzünden zu erkennen. Wenn man das von Äther befreite Extrakt mit kaltem Alkohol behandelt, so bleibt Paraffin zurück. Etwa vorhandenes Harz läßt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der Seife durch Fällen mit Salzsäure wieder isolieren. Falls alle drei Stoffe gleichzeitig im Dynamit vorhanden sind, so dekantiert man zuerst das Nitroglycerin und preßt den Rückstand zwischen Filterpapier sorgfältig ab; man scheidet sodann durch Kochen mit Sodalösung zuerst das Harz ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn. Einen Teil desselben behandelt man mit Königswasser, um etwa vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln und in Form von Baryumsulfat nachzuweisen; einen anderen Teil kocht man mit Schwefelammonlösung, wobei sich Schwefel unter Bildung von Ammoniumpolysulfid löst, das Paraffin aber nach dem Erkalten als Kruste auf der Flüssigkeit schwimmt und sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und weiter geprüft werden kann. Den Rückstand von der Extraktion mit Äther prüft man hernach zunächst mikroskopisch, wobei man Kieselgur, Holzmehl und Holzkohle durch Struktur und Färbung erkennt. Braunkohle und Steinkohle werden durch die Natur ihrer trockenen Destillationsprodukte (Braunkohle gibt Essigsäure oder essigsaures Ammon) unterschieden. Wenn man den Rückstand einäschert, so findet man neben der Holz- oder Kohlenasche die etwa sonst noch vorhandenen Mineralsubstanzen welche sich ihrerseits auf bekannte analytische Weise erkennen lassen.

Zur quantitativen Untersuchung gibt man entweder eine gewogene Menge von Dynamit auf ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter in einen Trichter und laugt durch häufiges Aufgießen von Äther aus, oder man digeriert eine gewogene Menge mit Äther in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln und filtriert das Ganze auf einem Leinenfilter, wonach man noch mehrmals mit Äther nachwäscht. Der Ätherauszug wird in einem gewogenen Becherglase auf einem Wasserbade bei 40° abgedunstet; von dem Augenblicke an, wo der Auszug sich trübt, ist er zu beobachten, und sobald die Trübung wieder verschwunden ist, gibt man das Becherglas über Chlorcalcium unter die Luftpumpenglocke, um es von den letzten Spuren von Äther und Feuchtigkeit zu befreien.

Falls in dem Dynamit außer dem Nitroglycerin noch Paraffin, Harz, Schwefel oder dergleichen anwesend waren, so wird der von Äther befreite Auszug nach dem Trocknen gewogen und in Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht das Harz in Lösung und kann durch Dekantieren und Nachwaschen mit destilliertem Wasser von

dem Reste getrennt werden. In dieser Lösung fällt man sodann das Harz durch Salzsäure, sammelt es auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht, trocknet und wägt es sodann.

In dem Rückstande von der vorigen Operation nimmt man das Nitroglycerin mit hochprozentigem Alkohol auf, dekantiert und spült das zurückbleibende Gemenge von Paraffin und Schwefel mit starkem Alkohol ab, trocknet und wägt es. Um den Schwefel von dem Paraffin zu trennen, erwärmt man das Gemenge mit einer wässerigen Lösung von Schwefelammonium, läßt erkalten, durchsticht die Paraffinschicht, dekantiert, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Paraffin. Die Menge des Nitroglycerins und des Schwefels wird aus den Differenzen gefunden.

Der Rückstand aus der Extraktion, sofern er nur aus feuerbeständigen Stoffen besteht, wird im trockenen Luftraume bei 60° getrocknet und gewogen, sodann eingeäschert und nach dem Erkalten wieder gewogen, um aus einer etwaigen Differenz zu erfahren, ob kleine Mengen von organischen Substanzen in dem Rückstande enthalten waren. Enthält er aber auch andere Bestandteile, so wird der Rückstand erst auf einem Filter getrocknet und gewogen, sodann mit heißem destillierten Wasser behandelt und die Lauge eingedampft. bei 120° getrocknet und der Rückstand gewogen. Sind Carbonate vorhanden, so wird der Auszug, falls er keine chlorsauren Salze enthält, wieder mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getrocknet und abermals gewogen. Hierdurch werden die Carbonate in Nitrate verwandelt, ohne etwaige organische Extraktivstoffe zu verändern, und aus der Differenz der beiden zuletzt ermittelten Gewichte berechnet man die Menge der vorhandenen Kohlensäure. Die trockene Masse wird hierauf geglüht, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, von der freien Salpetersäure wieder befreit und wieder geglüht, endlich nach dem Erkalten gewogen, und man hat dann alle durch Wasser extrahierten Salze als Nitrate vorhanden, die organischen Extraktivstoffe aber zerstört. Die Differenz der beiden letzten Wägungen gibt sonach den Gehalt an organischen Extraktivstoffen.

Wenn in dem wässerigen Extrakte auch chlorsaure Salze enthalten waren, so muß man darin durch Fällung mit salpetersaurem Kalk die Kohlensäure als Calciumcarbonat bestimmen und in einem Teile desselben nach Eindampfen und Glühen die Chlorsäure in Form von Chlorsilber bestimmen. Die Menge der Salpetersäure ermittelt man in einem zweiten Teile des Extraktes durch Überführung derselben in Ammoniak. In dem Rückstande von der Extraktion mit Wasser können nur Holzkohle oder ähnliche organische Stoffe sowie unlösliche Saugstoffe enthalten sein. Man beseitigt die organischen Stoffe durch Einäschern und wägt den Rest nach der Abkühlung, wodurch man das Gewicht der unlöslichen mineralischen Stoffe erhält. Sollten mehrere mineralische Aufsaugstoffe gleichzeitig vorhanden sein, so kann man sie nach bekannten Methoden aus dem Rückstande einzeln bestimmen. Sind mehrere organische Saugstoffe vorhanden, so kann man deren Ver-

hältnis nur mehr annäherungsweise durch die organische Elementaranalyse schätzen.

Man prüft das Dynamit ferner auf seine Stabilität durch die Wärmeprobe (nach der deutschen Vorschrift sind fertige Patronen bei 75° 48 Stunden lang zu lagern; es dürfen hierbei keine roten Dämpfe auftreten), außerdem durch dreimal wiederholtes Frierenlassen und Auftauen sowie durch Aussetzen während 5 Tagen und Nächten bei 30° auf ein etwaiges Ausschwitzen von Nitroglycerin. Die Neigung zur Aufnahme von Feuchtigkeit und eventueller Ausscheidung von Nitroglycerin wird durch Exponieren über einem mit Wasser gefüllten Gefäße unter einer Glasglocke während 24 Stunden geprüft.

Für **Sprenggelatine und Gelatinedynamit** hat Heß den nachfolgenden Analysengang angegeben, welcher noch heute mustergültig ist.

a) Qualitative Untersuchung. Man schneidet aus der Mitte der Patrone eine Scheibe heraus, zerteilt sie möglichst fein mit Hilfe eines Messers aus Horn oder Holz in kleine Würfel und übergießt sie in einem kleinen Kölbchen mit einem Gemenge aus zwei Teilen wasserfreien Äthers und einem Teile wasserfreien Alkohols. Hierdurch erhält man Nitroglcyerin, Collodiumwolle sowie etwa vorhandene Beimengungen von Kampfer, Harz, Paraffin und Schwefel in Lösung. Der Auszug wird mit einem Überschusse von Chloroform versetzt, wodurch die Collodiumwolle ausfällt. Man gießt die überstehende Lösung ab und preßt den Rückstand zwischen Filterpapier. Die ausgeschiedene Collodiumwolle erkennt man an ihrer Entzündlichkeit, an der Explodierbarkeit durch Schlagen zwischen Hammer und Amboß, sowie an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatriumlösung, von welcher sie beim Kochen gelöst wird. Beim Kochen mit Salzsäure und Eisenvitriol muß sie die Stickoxydreaktion geben. Die abgegossene Lösung wird auf 30° erwärmt, wodurch der größte Teil des Äthers, Alkohols und Chloroforms verflüchtigt. Sodann steigert man die Temperatur bis auf 80°, wodurch diese Lösungsmittel vollständig entfernt werden. Den Rückstand behandelt man in derselben Weise, wie dies beim Dynamit angegeben wurde. Falls man in dem von Chloraten und Nitraten befreiten Rückstande noch Schießwolle vermutet, so kann man sie erkennen:

1. durch Betrachtung unter dem Mikroskope im polarisierten Lichte. Die Schießwolle zeigt blaue Farbe, während die nicht nitrierte Cellulose ein rotgelbes Farbenspiel zeigt.
2. durch Kochen des Rückstandes mit Salzsäure und Eisenvitriol, wobei das Cellulosenitrat die Stickoxydreaktion gibt;
3. durch Kochen des Rückstandes mit alkoholischer Ätzkalilösung und Filtrieren. Wird das Filtrat mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so läßt es freie Salpetersäure oder salpetrige Säure erkennen.

b) Quantitative Untersuchung. Man bereitet sich ein Muster, schneidet es mit einem Hornspatel in kleine Würfel und läßt diese 5—6 Tage lang im Exsikkator über Chlorcalcium zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes stehen.

Das beste Mittel, um das Nitroglycerin und die Collodiumwolle aus dem gelatinösen Sprengmittel zu entfernen, ist die Behandlung mit Ätheralkohol. Heß hat auch hierfür den Soxhletschen Extraktionsapparat vorgeschlagen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß zur vollständigen Lösung der Salpetersäureester aus einer nur wenige Gramm betragenden Menge mindestens 50 maliges Abhebern des Extraktes nötig ist, was ungefähr 24 Stunden lang dauert. Trotz aller Vorsicht ist dabei ein Verdunsten des Nitroglycerins kaum zu vermeiden. Man ist deshalb neuestens von diesem Extraktionsapparate wieder abgekommen[1]) und verwendet bloß ein Erlenmeyersches Kölbchen, in welches man etwa 5 g des fein verteilten gelatinösen Explosivstoffes mit 200 ccm Ätheralkohol übergießt und unter häufigem Schütteln einige Stunden lang lösen oder über Nacht stehen läßt. Die Lösung versetzt man mit einem Überschusse von Chloroform und filtriert das zurückbleibende Gemenge durch ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei etwa 30° von Ätheralkohol befreit. Falls darin Kampfer enthalten ist, so wird der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Man kann auch den Ätherextrakt sofort filtrieren und erst im Filtrate die Nitrocellulose durch Chloroform fällen, doch ist dies wegen der gelatinösen Natur der Lösung nicht genau.

Der Rückstand auf dem Filter kann noch Nitrocellulose sowie Zumischpulver enthalten. Man trocknet ihn bei 60° im trockenen Luftstrome und wägt ihn. Sodann verfährt man, wie bei dem Dynamite angegeben, zur Bestimmung löslicher Salze (Salpeter, chlorsaure Salze usw.) und organischer Extraktivstoffe. Einen Teil des Rückstandes kocht man sodann mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelnatrium, wodurch die hochnitrierte Cellulose in Lösung geht. Man filtriert die Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, trocknet und wägt. Aus dem Gewichtsverluste berechnet sich der Gehalt an Cellulosenitrat. Aus einem anderen Teile des Rückstandes zieht man mit verdünnter Salzsäure die etwa vorhandenen Carbonate von Kalk oder Magnesia aus und bestimmt im Auszuge die Basen, während der gewaschene, getrocknete und gewogene Rückstand sodann organische und mineralische Aufsaugstoffe enthält. Letztere lassen sich durch Einäschern bestimmen. Da die Extraktion der Salpetersäureester aus dem Gelatinedynamit niemals ganz genaue Resultate ergibt und die Bestimmung der Zumischpulver besser mit größeren Mengen vorgenommen wird, so empfiehlt es sich, eine größere Partie des Explosivstoffes vorzubereiten und stets aliquote Teile desselben gesondert zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile zu benutzen. Man wird so zu genaueren Resultaten gelangen und kann eine Analyse in viel kürzerer Zeit beendigen.

Dr. Scheiding schlägt vor, die Sprenggelatine zuerst mit Äther allein zu behandeln, wodurch bloß das Nitroglycerin entfernt wird.

---

[1]) * Silberrad, Philipp und Merrimann (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1601; 1906) empfehlen die alleinige Extraktion des Nitroglycerins mit Äther in einem etwas abgeänderten Soxhletapparat, bei welchem Nitroglycerinverluste durch Vorschalten eines mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure gefüllten Kolbens vermieden werden *

Hierauf zieht er den Salpeter mit kochendem Wasser aus und aus dem Rückstande durch kalten Essigäther die Nitrocellulose. Wenn der Gehalt an Schießwolle zu bestimmen ist, so extrahiert er zuerst mit Ätheralkohol und dann mit Essigäther.

Explosivstoffe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen werden im allgemeinen nach der für die gelatinierten Dynamite angewendeten Methode zu untersuchen sein. Man wird den nitrierten Kohlenwasserstoff vorerst durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahieren und die Beimischungen sodann mutatis mutandis in der üblichen Weise bestimmen.

Die Vernichtung von Mustern von Dynamit, Schießwolle und dgl. erfolgt am besten nach Dupré durch Auslegen im Freien in langen Strecken, Übergießen mit Petroleum und Anzünden, so daß der Wind die Flamme vom Explosivstoffe wegbläst. * Nitroglycerin läßt man von Sägespänen gleichmäßig aufsaugen und zündet diese in dünner Schicht an. Alkalische Verseifung (Berl und Delpy, Ber. 43, 1421; 1910) erzeugt etwas Glycerindinitrat, das noch explosive Eigenschaften besitzt.*

IV. Pikrinsäure, Pikrate und andere aromatische Nitroverbindungen (Trinitrotoluol, Dinitrotoluol usw.).

Vor der Untersuchung werden die Körper fein gepulvert und gesiebt oder anderweitig fein zerteilt und 24 Stunden im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet.

Die Untersuchung der Pikrinsäure erfolgt zuerst auf den Gehalt an Pikrinsäure. Dies geschieht am besten durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes, welcher 18,35 Proz. sein soll. * Dies läßt sich nitrometrisch nur nach der Methode von Berl und Jurrissen (s. S. 123) in gleicher Weise wie die Analyse von schwer löslichen Cellulosenitraten ausführen. Die auf gewöhnliche Weise (ohne Verbrennung mit $CrO_3 + H_2SO_4$) durchgeführte nitrometrische Stickstoffbestimmung sowie die Methode von Schlösing-Grandeau zeigen den Nitrogruppenstickstoff nicht an. *

Die Kjeldahl-Methode wendet man zweckmäßig in der von Williams (Journ. Frankl. Inst. 147, 206; 1899) empfohlenen Modifikation an:

0,5 g des fein gemahlenen Musters werden in ein langhalsiges Kjeldahlsches Digerierfläschchen gegeben, und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure (in welcher 2 g ganz stickstofffreier Salicylsäure aufgelöst wurden) werden darüber gegossen, und das Ganze bis zur vollständigen Auflösung beiseite gestellt. Dies erfordert häufig viele Stunden. Wenn die Lösung vollständig ist, gibt man allmählich 5 g krystallisiertes Natriumthiosulfat hinzu, dann erwärmt man allmählich, bis die heftige Reaktion und das Schäumen vorüber sind. Man gibt einen Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und kocht stark, bis die Flüssigkeit farblos und blaß bernsteingelb ist. Bei Pikrinsäure enthaltenden rauchlosen Pulvern sind dazu oft 4—5 Stunden nötig. Endlich oxydiert

man vollständig mit ein wenig Kaliumpermanganat. Dies kann sehr beschleunigt werden, wenn man etwa 15 Minuten nach Beginnen des Kochens 5—10 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzufügt. Nach beendigter Oxydation wird das Fläschchen gekühlt und sein Inhalt nebst 200 ccm Wasser und etwas Zink oder Platin zur Vermeidung des Stoßens in ein Destillationsfläschchen gegeben. Man fügt etwas Kaliumsulfatlösung hinzu, um Quecksilberverbindungen zu zersetzen, und dann genügend Ätzkali, um den Inhalt alkalisch zu machen. Man destilliert in $\frac{1}{2}$ N.-Säure und titriert mit $^{1}/_{10}$ N.-Ammoniak.

* Nach der Methode von Berl und Weiss (S. 127) kann man ebenfalls den Nitrogruppenstickstoff titrimetrisch bestimmen. Diese Methode zeigt auch den Amidostickstoff, z. B. in Dinitroanilin an, so daß durch Kombination der Methode von Lunge, von Berl und Jurissen mit der von Berl und Weiss eine getrennte Bestimmung des Salpetersäureester-(Nitratstickstoffs), des Nitrogruppenstickstoffs und des Amidostickstoffs ermöglicht ist.

Utz (Zeitschr. f. anal. Chem. 47, 140; 1908) empfiehlt, den Nitrogruppenstickstoff der Pikrinsäure durch Kochen mit Alkali und Wasserstoffsuperoxyd zu Nitratstickstoff zu oxydieren und die nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure freiwerdende Salpetersäure als Nitronnitrat (Bd. I, S. 390) zu fällen. Busch und Blume (Ber. 38, 4049; 1905, Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 354; 1908) benutzen zur Bestimmung der Pikrinsäure das schwerlösliche Nitronpikrat. *

Man bestimmt ferner den Schmelzpunkt nach einer der üblichen Methoden, welcher für reine Pikrinsäure 122,5° ist. Vorteilhafter ist es, den Erstarrungspunkt zu ermitteln (s. unter sub B).

Sodann bestimmt man die Feuchtigkeit in der üblichen Weise, die mineralischen Bestandteile durch Verbrennen in einer offenen Schale und den Schwefelsäuregehalt durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und Titrieren. Weiter kocht man 10 g Pikrinsäure in 150 ccm Wasser während 10 Minuten und wägt den filtrierten und bei 70° getrockneten Rückstand als Unlösliches. Endlich bestimmt man die Stabilität durch die Wärmeprobe. Von guter Pikrinsäure wird verlangt, daß sie nicht mehr als 0,3 Proz. Feuchtigkeit, 0,3 Proz. mineralische Bestandteile und 0,2 Proz. freie und gebundene Schwefelsäure, sowie 0,2 Proz. unlösliche Bestandteile enthalte. Für die Wärmeprobe werden in England 30 Minuten bei 160° F ($71^{1}/_{9}$° C) verlangt. Bei der Analyse der Pikrinsäure enthaltenden, nicht gelatinierten Stoffe extrahiert man die Pikrinsäure durch Äther und bestimmt den Rest in üblicher Weise.

In Italien wird die Pikrinsäure in folgender Weise geprüft:

A. Feuchtigkeit. 10 g Pikrinsäure werden zwei Stunden lang auf 80°—85° erwärmt. Der Gewichtsunterschied darf nicht mehr als 0,25 Proz. betragen.

B. Ein Probierrohr wird in einem Glycerinbade erwärmt und so viel Pikrinsäure darin geschmolzen, daß die Quecksilberkugel eines Thermometers ungefähr 2 cm hoch damit bedeckt ist. Man läßt sodann

die Pikrinsäure erkalten und rührt dabei mit dem Thermometer. Im Momente des Erstarrens wird die Temperatur abgelesen; der Erstarrungspunkt darf nicht unter 120° liegen.

C. Zusammenballen. 5 g Pikrinsäure werden in einer Porzellanschale eine Stunde lang in einem Victor Meyerschen Ofen über kochendem Wasser erwärmt und dürfen dabei nicht zusammenballen.

D. In Wasser unlöslicher Rückstand. 4 g Pikrinsäure werden in 100 ccm Wasser 20 Minuten lang gekocht. Der unlösliche Rückstand wird in einem gewogenen Filter gesammelt. Das Ganze wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; der Rückstand darf 0,1 Proz. nicht übersteigen.

E. In Äther unlöslicher Rückstand. Man verfährt wie in D, jedoch mit 20 g Pikrinsäure; der Rückstand darf nicht mehr als 0,2 Proz. betragen.

F. Asche. Das Filter mit dem Rückstande von der Ätherlösung wird geglüht.

G. Schwefelsäure. Die wäßrige Lösung von der Bestimmung des wasserunlöslichen Rückstandes wird auf 300 ccm verdünnt und in drei Teile geteilt. $^1/_3$ wird in eine Baryumchloridlösung gegossen. Wenn nach 15 Minuten keine Trübung erscheint, so wird der Versuch mit 10 g Pikrinsäure wiederholt. Der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid darf 0,05 Proz. nicht überschreiten.

H. Chloride. Ein anderes Drittel der Lösung wird mit Silbernitrat versetzt und darf damit keinen Niederschlag geben.

I. Oxalsäure. Das letzte Drittel wird mit Ammoniak, Essigsäure und Chlorcalcium versetzt und darf auch keinen Niederschlag zeigen.

* K. Salpetersäure und Salpetersäureester. Der wässerige Auszug wird konzentriert und mit der Diphenylaminprobe (Bd. I, S. 442) auf Salpetersäure geprüft. Bei Anwesenheit von Salpetersäureestern kann durch Kombination der nitrometrischen Methode nach Lunge und der von Berl und Jurrissen resp. Berl und Weiss die Ermittlung des Nitratstickstoffs allein und zusammen mit dem Nitrogruppenstickstoff erfolgen (s. S. 125).

Andere Nitroverbindungen werden ähnlich wie Pikrinsäure analysiert und häufig durch ihren Schmelzpunkt bzw. Erstarrungspunkt identifiziert.

Die deutsche Eisenbahnverwaltung schreibt folgende Proben vor, um die Neigung der Nitrokörper zur Bildung von gefährlichen Salzen zu ermitteln.

1. 1 g des Stoffes wird mit 100 ccm Wasser bei 15—20° im verschlossenen Gefäße ½ Stunde wiederholt geschüttelt und die erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einem entfetteten blanken Bleiblech 24 Stunden in Berührung gelassen. Nach Entfernung der Lösung durch Abspritzen mit Wasser (nötigenfalls auch nach sanftem Abreiben mit einem feuchten Wattebäuschchen) wird festgestellt, ob eine Einwirkung, insbesondere Salzbildung stattgefunden hat.

2. 0,5 g werden in einer Lösung von 1 g Natronhydrat in 10 ccm Wasser 5 Minuten lang geschüttelt. Das Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt. Ein Niederschlag deutet auf Salzbildungsvermögen.

3. Die nach 2 erhaltene Lösung wird mit Essigsäure ganz schwach angesäuert und dann mit Bleiessig versetzt. Ein etwa entstehender Niederschlag wird getrocknet und nach der Fallhammerprobe auf Empfindlichkeit geprüft*.

* Fallhammerprobe.

Vorbereitung der Sprengstoffe. Die Proben müssen fein zerteilt sein und — höchstens 1 cm hoch geschichtet — im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium 24 Stunden lang vorgetrocknet werden.

Die Fallhammervorrichtung besteht aus einem Fallgewicht mit Aufhängevorrichtung, zwei Schienen zur Führung des fallenden Gewichts und einem Amboß aus gehärtetem Stahl, der in eine gußeiserne, in solidem Mauerwerk verankerte Unterlage eingelassen ist. Etwa 0,05 bis 0.1 g des Sprengstoffs werden in dünner Schicht auf dem Amboß ausgebreitet und mit einem kurzen gehärteten Stahlstempel bedeckt. Anstatt den Sprengstoff lose auf den Amboß zu legen, kann man sich auch des Stempelapparats bedienen. Vgl. Verhandl. des VI. Intern. Kongr. f. angew. Chem., Rom 1906, dgl. Zeitschr. f. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen I, 289 (1906), ebenso Post, Chem.-techn. Anal. Spreng- und Zündstoffe, 3. Auflage, Bd. II, S. 1015. Jeder Sprengstoff muß mit einem 2-Kilo- und mit einem 10-Kilo-Fallhammer geprüft werden. Bei jeder Fallhöhe sind 6 Versuche (jedesmal mit einer neuen Probe) auszuführen, bei jedem Versuch darf jedes Gewicht nur einmal auffallen. Die Versuchstemperatur muß 15—20° betragen. Diejenige Fallhöhe, bei welcher die Probe anfängt, regelmäßig (unter 6 Versuchen 1 mal) zu detonieren (deutlicher Knall oder vollständige Verpuffung), ist für den Empfindlichkeitsgrad maßgebend. Vor jedem Versuch sind Amboß und Stempel sorgfältig zu reinigen. *

* Trautzlsche Bleiblockprobe.

Schieß- und Sprengstoffe werden nach den vom V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie getroffenen Vereinbarungen derart untersucht, daß 10 g des Pulvers in einem Bleizylinder von 200 mm Höhe und 200 mm Durchmesser, der mit einer zylindrischen, 125 mm tiefen und 25 mm weiten Ausbohrung versehen ist, gezündet werden. Die Zündung erfolgt vermittels einer Sprengkapsel von 0,54 g Ladung mit elektrischer Zündung. Das Pulver wird in Zinnfolie, von der das Quadratmeter 80—100 g wiegt, eingewickelt, mit Sprengkapsel und elektrischer Zündung versehen, in das Bohrloch eingeführt und der übrig bleibende Hohlraum mit scharf getrocknetem Quarzsande von etwa 0,5 mm Korngröße ausgefüllt.

Der durch die Explosion des Pulvers gebildete Hohlraum wird mit Wasser ausgemessen. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter ergibt nach Abzug des ursprünglichen Bohrlochinhalts das Maß für die Wirkung des Pulvers.*

V. Rauchschwache Pulver.

Eine einheitliche Methode zur Prüfung von rauchschwachen Pulvern konnte bisher nicht aufgestellt werden, weil fast in jedem Lande die Prüfung nach besonderen, von den einzelnen Regierungen festgestellten Normalien stattzufinden hat, und weil auch die Zusammensetzung vielfach wechselt. Wie immer die Untersuchung stattfinden mag, ist es vor allem nötig, das Pulver durch Zerkleinern vorzubereiten. Dies geschieht am besten in einer Mühle nach Art der Kaffeemühlen mit stählernem Reibkegel. Die Mühle soll so eingerichtet sein, daß sämtliche Teile derselben durch einfaches Lösen einiger Schrauben sofort herausgenommen und gereinigt werden können. Um sicher zu gehen, daß keinerlei Verunreinigungen von der Mühle in das Pulver gelangen, läßt man zuerst eine kleine Menge hindurchgehen und gibt sie bei Seite. Die sodann gemahlene eigentliche Probe läßt man durch ein Siebsystem hindurchgehen und verwendet bloß das Siebgut von mittlerer Feinheit. Eventuell kann man auch das gemahlene Pulver mit einem starken Magneten bestreichen, falls man befürchtet, es seien kleine Eisenteilchen von der Mühle abgebrochen worden. Das Pulver wird sodann im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz ausgesetzt, ferner ein aliquoter Teil zwischen 60 und 70° zur Entfernung allen Lösungsmittels getrocknet. Bei nitroglycerinhaltigen Pulvern soll die Trocknung bei 60° nicht länger als eine Stunde dauern, weil sonst auch Nitroglycerin verdampft wird.

L. W. Dupré hat zuerst eine Methode zur Bestimmung der „Feuchtigkeit" in nitroglycerinhaltigen Pulvern angegeben, die sodann von Arthur Marshall verbessert und seitdem von der Königlichen Pulverfabrik in Waltham Abbey eingeführt wurde. Unter Feuchtigkeit werden alle aus dem Pulver durch Erwärmen entfernbaren Bestandteile verstanden; jedoch wird das Nitroglycerin vollständig kondensiert, so daß also eigentlich nur der Verlust an Wasser und Lösungsmittel in Frage kommt. Der hierzu verwendete Apparat (Fig. 11) besteht aus einer Aluminiumschüssel *A* von den angegebenen Maßen und einem konischen Glasdeckel *B*, welcher nicht mehr als 30 g wiegt. Das Pulver wird wie in der später angegebenen Wärmeprobe für Cordit (Seite 145) vorbereitet. 5 g des zwischen den zwei Sieben zurückgehaltenen Pulvers werden in der Aluminiumschüssel *A* gewogen, diese wird sodann mit dem Konus *B* bedeckt und das Ganze nach genauem Abwiegen auf eine Metallplatte gebracht, die auf einem Wasserbade ruht und durch dessen Dampf erhitzt wird. Mit steigendem Gehalte an Nitrocellulose dauert die Erhitzung länger, z. B. für Cordit von 37 Proz. eine Stunde lang; für solches von 65 Proz. sind zwei Stunden nötig, vorausgesetzt, daß nicht mehr als 1,3 Proz. Feuchtigkeit vor-

handen sind. Nach dem Erwärmen läßt man eine halbe Stunde lang im Exsikkator abkühlen und wiegt. Der Glaskonus darf nicht genau schließen, deshalb wird der Rand der Aluminiumschale etwas gebogen, um die Aceton- und Wasserdämpfe entweichen zu lassen; das Nitroglycerin schlägt sich vollständig auf dem Glaskonus nieder.

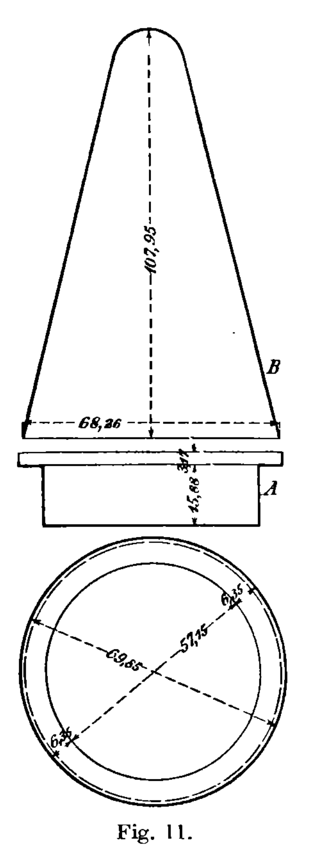


Fig. 11.

Jeder ferneren Untersuchung wird sodann eine Auflösung des Pulvers vorangehen haben. Am besten geschieht dies mit Aceton, und wenn die Lösung sodann mit Wasser stark verdünnt wird, so läßt sich qualitativ in der für Gelatinedynamit angegebenen Weise auf Nitrocellulose, Nitroglycerin und sonstige Bestandteile prüfen.

Zur quantitativen Analyse ist es meist vorteilhaft, die Lösung stufenweise vorzunehmen. Man wird z. B. bei einem Pulver, welches Nitroglycerin, Nitrobenzol, Nitrotoluol und dergleichen enthält, zuerst das Nitroglycerin usw. durch Äther extrahieren, indem man eine gewogene Menge im Soxhletschen Apparate behandelt[1]) oder besser in einem Erlenmeyerschen Kölbchen unter häufigem Umschütteln bis zu vollständiger Lösung stehen läßt und sodann unter wiederholtem Nachwaschen mit Äther filtriert. In dem Rückstande wird man sodann durch Ausziehen mit Ätheralkohol die lösliche Nitrocellulose bestimmen und den verbleibenden unlöslichen Teil in der üblichen Weise zur Bestimmung von unlöslicher Nitrocellulose und nicht nitrierter Cellulose behandeln. Die Analyse kann natürlich beschleunigt werden und unter Umständen besser übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn man aliquote Teile zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile für sich verwendet. Reines Schießwollpulver wird wie Schießbaumwolle untersucht.

Den Stickstoffgehalt untersucht man mit dem Gasvolumeter, wobei der von Lunge angegebene syphonartige Ansatz (Bd. I, S. 161, Fig. 47) zu verwenden ist, da rauchschwaches Pulver sich nur langsam in Schwefelsäure löst.

* Zweckmäßiger wird auch hier die Stickstoffbestimmung nach der Methode von Berl und Jurrissen resp. Berl und Weiss in den fein geschabten und gepulverten Produkten nach der Modifikation

[1]) s. Fußnote S. 134.

für schwer lösliche Cellulosenitrate (s. S. 123) vorgenommen. Zugesetzte Stabilisatoren wie Diphenylamın, Harnstoff und Anilin beeinträchtigen das Resultat nicht. Nitroverbindungen können mit Benzol oder Chloroform extrahiert werden.

Kampfer (Förster, Ber. 23, 2981; 1890, s. a. Kast, Schieß- und Sprengmittel, S. 957). Eine gewogene Menge des Schießmittels, die ca. 2 g Kampfer entspricht, wird in einem für Wasserdampfdestillation eingerichteten Kolben mit 150 ccm Wasser übergossen und unter Erwärmen mit 200 ccm 30 proz. Natronlauge verseift. Nach beendeter Verseifung, wobei die Struktur des Pulvers völlig zerstört ist, wird der freigewordene Kampfer mit einem Teile des Wassers in eine Vorlage abdestilliert, die aus zwei durch eine Röhre verbundenen Kugeln besteht. Von den Kugeln, die je 150 ccm fassen, besitzt die obere 2 Tubus, einen seitlichen zur Aufnahme des Kühlrohres und einen anderen, der mit einer offenen, mit Benzol beschickten U-Röhre verbunden ist. Das die Kugeln verbindende Rohr ist in 30 ccm so eingeteilt, daß sich $^1/_{10}$ ccm noch ablesen lassen. Wenn etwa 120 ccm abdestilliert sind, spült man Kühler und U-Röhre mit Benzol in die Vorlage aus, stellt durch Zufügen von Wasser und Benzol die wäßrige Lösung auf die untere, die Benzollösung auf die obere Marke ein, stellt in ein Gefäß mit 20° warmem Wasser, liest nach beendeter Abkühlung die Anzahl ccm der Benzollösung ab, schüttelt um und läßt klären. In einem aliquoten Teil der Benzollösung bestimmt man den Kampfer mit dem Polarisationsapparat nach der Formel:

$$c = 115{,}2\left(-1 + \sqrt{1 + 0{,}0437\,\frac{\alpha}{l}}\right), \text{ wobei}$$

c = Konzentration der Lösung,
α = Drehungswinkel,
l = Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern.

Den Prozentgehalt erhält man durch Multiplikation von c mit der Anzahl der ccm und Division des Produktes durch die angewandte Menge (g) des Pulvers.

Die Methode ist ursprünglich für die Bestimmung des Kampfers im Celluloid ausgearbeitet worden.

Diphenylamin. Das Pulver wird, wie beim Kampfer beschrieben, durch alkalische Verseifung zerstört, das Diphenylamin mit Wasserdampf übergetrieben, bis mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr eintritt. Das Diphenylamin wird mit Äther ausgeschüttelt, aus dem mit $CaCl_2$ getrockneten Extrakt durch Verdunsten des Äthers abgeschieden und durch seinen Schmelzpunkt (54°) und die Salpetersäurereaktion identifiziert. In ähnlicher Weise wird Anilin bestimmt.

Zur Trennung des Kampfers von Diphenylamin und Anilin wird das bei der Wasserdampfdestillation Übergehende mit Säure geschüttelt. Wird nun mit Benzol extrahiert, dann wird nur Kampfer aufgenommen. Der wäßrige Auszug wird

nach Entfernung des Kampfers alkalisch gemacht und Diphenylamin und Anilin wie oben bestimmt. Es kann auch das Wasserdampfdestillat nach Zusatz von Kochsalz mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung unter Zusatz von Alkohol eingedampft und das Diphenylamin nach Dreger (S. 116) als Tetrabromdiphenylamin bestimmt werden.

Die deutsche Eisenbahnverwaltung schreibt vor:

a) Nitrocellulosepulver müssen eine Verpuffungstemperatur von mindestens 170° haben und bei der Stabilitätsprüfung mindestens 1 Stunde auf 132° erhitzt werden können, ohne deutlich erkennbare gelbrote Dämpfe abzuspalten.

b) Nitroglycerinhaltige Nitrocellulosepulver müssen eine Verpuffungstemperatur von mindestens 160° C haben und bei der Stabilitätsprüfung mindestens 1½ Stunden auf 120° erhitzt werden können, ohne deutlich erkennbare gelbrote Dämpfe abzuspalten.

c) Nitrocellulosepulver und nitroglyzerinhaltige Nitrocellulosepulver dürfen bei der Trauzlschen Bleiblockprobe (S. 138) im Vergleich mit einem nitroglycerinhaltigen Nitrocellulose-Würfelpulver von 2 mm Seitenlänge (aus 60 Proz. Nitrocellulose (12 Proz. Stickstoffgehalt) und 40 Proz. Nitroglycerin bestehend) eine höchstens 10 Prozent stärkere Ausbauchung ergeben als dieses. *

VI. Knallquecksilber.

Angewendet wird das Knallquecksilber selten allein, sondern mit Salpeter, Nitrokörpern, Schwefel, chlorsaurem Kali, Schwefelantimon oder Mehlpulver vermengt. Ist der Knallsatz in Zündhütchen eingeladen, so löse man ihn durch leichtes Drücken mit einer Flachzange vorsichtig von der Kupferhülse ab, wobei man zum Schutze des Körpers die rechte Hand, welche allein diese Arbeit besorgt, mit einem Handtuche mehrmals umwickelt, Zange und Zündhütchen mit dem Ende desselben mehrmals bedeckt und, die Öffnung des Zündhütchens nach unten haltend, den losgelösten Knallsatz sofort fallen macht. Man bestimmt das Knallquecksilber durch Auflösen in Ammoniak bei 30—35°. Die Bestandteile des Rückstandes sind dann nach dem beim Schießpulver S. 116 angegebenen Verfahren einzeln zu finden.

Brownsdon (Chem. News, 89, 303; 1904) beschreibt eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Knallquecksilber, darauf beruhend, daß bei der Zersetzung desselben mit Natriumthiosulfat freies Alkali entsteht, das durch $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange titriert wird. Man stellt auf reines Knallquecksilber, das man aus dem gewöhnlichen Präparate durch Auflösen in Cyankaliumlösung, Niederschlagen mit verd. Salpetersäure, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen bei 80—90° erhält. Hiervon wird 0,04—0,05 g in ca 30 ccm Wasser gelöst, etwa 1 g Thiosulfat zugesetzt, bis zur Auflösung ge-

schüttelt, auf 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm der Lösung mit der Säure titriert, bis die Farbe des Methylorange umschlägt. So erfährt man den Wirkungswert der Säure gegenüber Quecksilberfulminat und benutzt diese Säure nun zur Bestimmung des Knallquecksilbers in Zündmassen, wobei man wie oben verfährt, aber nie größere Mengen anwendet, als 0,05 g Gehalt an Knallquecksilber entspricht; die durch Behandlung mit Thiosulfat erhaltene Lösung wird sofort durch ein trockenes Filter von Schwefelantimon getrennt und wie oben titriert.

Die Trennung und Bestimmung des aus Schwefelantimon und chlorsaurem Kali bestehenden Knallsatzes erfolgt einfach durch Lösen des chlorsauren Kalis.

Andere in Zündsätzen enthaltene Nitrokörper werden nach den bei den betreffenden Körpern angegebenen Methoden gefunden.

C. Stabilitäts- und Wärmeproben.

In den meisten Ländern ist es bisher vorgeschrieben, daß Explosivstoffe auf ihre Neigung zur Zersetzung in der Wärme geprüft werden. Fast überall verwendet man Jodkaliumstärkekleisterpapier als Indikator für die entwickelte nitrosen Gase, in Deutschland Jodzinkstärkekleisterpapier. Die Probe wird nach der **britischen Vorschrift**, wie folgt, ausgeführt[1]).

Allgemeine Instruktionen.

Erforderliche Apparate. 1. Ein Wasserbad, bestehend aus einem kugelförmigen Glas- oder Kupfergefäß *A* (Fig. 12) von ungefähr 20 cm Durchmesser mit einer Öffnung von ungefähr 13 cm. Das Bad ist mit Wasser bis zu 2 cm vom Rande gefüllt. Es hat einen losen Deckel *B* von Kupferblech von ungefähr 15 cm Durchmesser und ruht auf einem Dreifußgestelle *C* von 35 cm Höhe, welches mit einem groben Eisendrahtsiebe *E* bedeckt und mit einem Mantel aus dünnem Weißblech oder Kupfer *D* umgeben ist. Innerhalb des letzteren ist ein Argandbrenner *F* gestellt mit einem Glaszylinder. Der Deckel *B* hat vier Löcher (wie in Fig. 12a) ersichtlich) angeordnet. Loch Nr. 4 nimmt den Thermoregulator[2]), Nr. 3 das Thermometer, Nr. 1 und 2 die Probiergläschen auf, welche die Schießbaumwolle oder andere zu prüfende Materialien enthalten. Um die Löcher 1 und 2 sind an der unteren Seite des Deckels drei Stücke Messingdraht mit ein wenig konvergierenden Enden angelötet (s. Fig. 12b). Diese wirken wie Federn und ge-

[1]) In der 5. Aufl. dieses Werkes (Bd. II, S. 503 ff.) finden sich sehr ausführliche Angaben dieser, der Abelschen Probe.

[2]) Der Thermoregulator wird gegenwärtig nicht mehr verwendet, da es vollkommen möglich ist, mit dem Argandbrenner allein die Temperatur innerhalb eines Grades gleichmäßig zu erhalten. Auch genügt es, statt des Dreifußgestelles und Argandbrenners einen gewöhnlichen Petroleumofen zu verwenden.

statten, die Probiergläschen leicht in bestimmter Lage zu fixieren und daraus zu entfernen.

2. Ein Thermoregulator.

3. Probiergläschen von 13 bis 14 cm Länge und 16 mm Durchmesser.

4. Kautschukstöpsel, welche in die Probiergläschen passen und eine dünne Glasröhre zum Halten des Probepapiers tragen, welche durch die Mitte des Stöpsels geht und zu einem Haken ausgezogen ist oder in einen Haken aus Platindraht endigt (Fig. 13).

5. Ein Thermometer mit einer Skala von 0 bis 100° C.

6. Eine Minutenuhr.

Erforderliche Materialien. A. Probepapier[1]). Das Probepapier wird, wie folgt, bereitet: 3 g weißer Maisstärke, welche vorher mit kaltem Wasser gewaschen wurden, werden zu 250 ccm destillierten

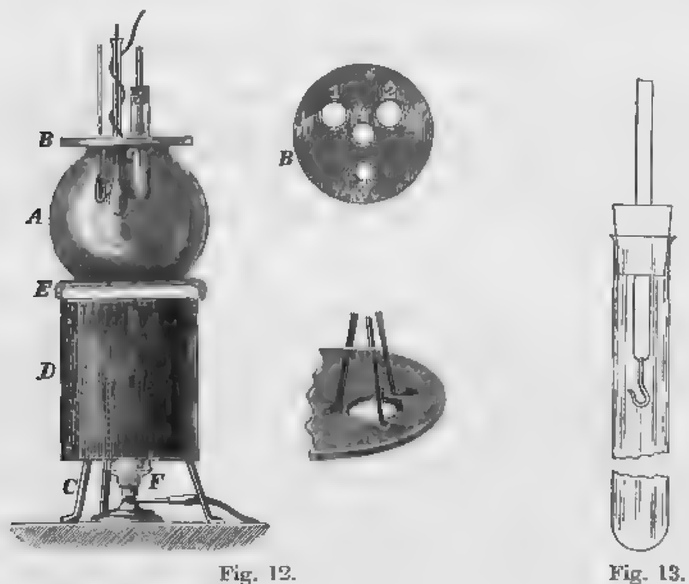


Fig. 12. Fig. 13.

Wassers gegeben. Die Mischung wird umgerührt, bis zum Kochen erhitzt und 10 Minuten langsam kochen gelassen. 1 g reines aus Alkohol umkrystallisiertes Jodkalium wird in 250 ccm destillierten Wassers auf-

[1]) Wenn das Papier frisch bereitet ist, und solange es sich in gutem Zustande befindet, erzeugt ein Tropfen verdünnter Essigsäure, welcher auf das Papier mit einem Glasstabe gebracht wird, keine Färbung. Im Verlaufe der Zeit jedoch und je stärker das Licht ist, welchem das Papier ausgesetzt wird, desto früher wird ein Tropfen Säure eine braune oder bläuliche Färbung erzeugen (eine einzige Stunde direkten Sonnenlichtes ruft eine deutliche Wirkung hervor), und sobald dies der Fall ist, soll das Papier weggeworfen werden. Es ist deshalb ratsam, nicht viel von dem Probepapier auf einmal herzustellen, sondern es ungefähr jeden Monat neu zu bereiten.

gelöst; die zwei Lösungen werden gründlich gemischt und abgekühlt. Streifen oder Blätter von weißem englischen Filterpapier, welches vorher mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet wurde, werden in die so bereitete Lösung getaucht und darin mindestens 10 Sekunden lang belassen. Man läßt sie sodann an einem von Laboratoriumsgasen und Staub freien Platze abtropfen und trocknen. Die oberen und unteren Enden der Streifen oder Blätter werden abgeschnitten und das Papier in wohlverstopften oder verkorkten Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt. Die Dimensionen der Probepapierstücke sind ungefähr 10 mm auf 20 mm.

B. Normalfarbepapier. Eine Lösung von Karamel in Wasser wird in solcher Konzentration gemacht, daß, wenn sie 100 mal verdünnt wird (10 ccm zu 1 Liter aufgefüllt), die Färbung dieser verdünnten Lösung gleich ist der Färbung, welche durch das Neßlersche Reagens in 100 ccm Wasser erzeugt wird, die 0,000075 g Ammoniak oder 0,00023505 g Ammoniumchlorid enthalten. Mit dieser Karamellösung werden mit Hilfe einer reinen Gänsekielfeder Striche auf Streifen weißen Filterpapiers gezogen[1]). Wenn die so erzeugten Striche trocken sind wird das Papier in Streifen von derselben Größe wie das vorhin beschriebene Probepapier geschnitten, und zwar so, daß jedes Stück eine braune Linie querüber nahe der Mitte der Länge besitzt, und nur solche Streifen werden aufbewahrt, in welchen die braune Linie eine Breite von ½ bis 1 mm besitzt.

Die zu prüfende Substanz wird in die Probegläschen eingebracht, bei Flüssigkeiten ist Sorge zu tragen, daß die Wände nicht befeuchtet werden) und die mit den Testpapier beschickten Gläschen nun unter Notierung der Zeit so in das Wasserbad eingesetzt, daß sich der Explosivstoff in der gleichen Höhe mit der Thermometerkugel befindet. Die Jodkaliumpapiere werden mit einer Mischung 1 Teil destilliertem Wasser und 1 Teil Glycerin an der oberen Hälfte mit Hilfe eines Kameelhaarpinsels oder eines Glasstabes befeuchtet. Das Probierpapier darf nicht mit den Händen berührt werden. Von Zeit zu Zeit betrachtet man die Papiere. Die Probe ist beendet, wenn die schwachbraune Linie, welche nach einiger Zeit an der Scheidelinie zwischen dem trockenen und feuchten Teile des Papiers erscheint, in der Farbe der braunen Linie des Normalpapiers gleich ist.

In den Vereinigten Staaten müssen rauchschwache Pulver bei 100° 10 Minuten und Nitrocellulose bei 65.5° 30 Minuten aushalten.

Für die Prüfung mit Jodzinkstärkepapier gilt in Deutschland nach Kast die folgende Vorschrift (Post's Chemisch-technische Analyse, II. Band, Seite 938).

1 g Nitrocellulose von höchstens 0,5 Proz. Feuchtigkeit, die in einem besonderen, bei 80° getrockneten Muster bestimmt wurde, wird

---

[1]) Dieses Papier muß vor allem sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen werden, um alle Spuren vom Bleichen der Substanz zu entfernen, und dann getrocknet werden.

Englische Vorschrift.

Explosivstoff	Angewandte Menge	Temperatur	Mindestzeit bis zum Eintreten der Braunfärbung	Bemerkung
Nitroglycerin Dynamit	3.240 g	71.1°, für kriegstechnische Zwecke 83°	15′	
Sprenggelatine Gelatinedynamit ähnliche Sprengstoffe Gelatinierte Schießbaumwolle	3.240 g mit 6.480 g Talkpulver gemischt	71.1°	10′	
Gepreßte Schießbaumwolle Collodiumwolle Schultze Pulver E. C. Pulver	1.296 g	76.6°	10′	Trocknen bei 49°
Cordit Ballistit	1.620 g	82.2°	15′	

in ein Reagenzglas von 125 mm Länge und 16 mm Weite geschüttet und durch mäßiges Aufstoßen des Glases auf 30 bis 40 mm Schichthöhe gebracht. Das Glas wird mit einem Kork, durch den ein Glasstab geführt ist, verschlossen. Am unteren Ende des Glasstabes ist mit Hilfe eines angeschlossenen hakenförmig umgebogenen Platindrahtes ein 12 mm breiter und 25 mm langer Streifen von Jodzinkstärkepapier so angehängt, daß der untere Rand etwa 20 mm von der Nitrocellulose entfernt ist. Die untere Hälfte des Papiers wird mit Glycerinwasser (1:10) befeuchtet. Nun wird das Reagenzglas in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 80° gehalten wird, etwa 90 mm tief eingetaucht und die Zeit notiert, innerhalb welcher an der Grenze der nassen und trockenen Hälfte des Papiers ein deutlicher blauer oder violetter Streifen auftritt. Diese Färbung darf erst nach 10 Minuten eintreten.

Das Jodzinkstärkepapier bereitet man, indem man 4 g Stärkemehl mit wenig Wasser zerreibt und die entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 20 g reinem Zinkchlorid in 100 ccm Wasser zufügt. Unter Ergänzung des verdampfenden Wassers erhitzt man, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist, wozu etwa zwei Stunden erforderlich sind. Man verdünnt mit Wasser, setzt 2 g frisch bereitetes Zinkjodid zu, füllt zum Liter auf und filtriert. Die Filtration geht langsam vonstatten; aber man erhält eine fast klare, schwach opalisierende Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt. Die Jodzinkstärkelösung darf, mit dem 50-fachen

Volumen destillierten Wassers versetzt, sich mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) nicht blau färben. In diese Lösung taucht man Blätter von schwedischem Filtrierpapier eine Minute lang ein, trocknet diese in einem von Säuredämpfen freien Raum und zerschneidet sie, nachdem die Ränder entfernt sind, in die erforderlichen Streifen, die man in einer dunklen Glasstöpselflasche aufbewahrt.

Andere Wärmeproben.

Der Verfasser hat nachgewiesen (Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 223, 265; 1897), daß die Jodkaliumprobe für sehr viele rauchschwache Pulver und eine Anzahl anderer Explosivstoffe nicht verwendbar ist, weil dieselben Bestandteile enthalten, welche die Probe maskieren, indem sie das frei werdende Jod sofort binden. Er hat deshalb vorgeschlagen, statt des Jodkaliums eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure mit Glycerin gemischt als Indikator zu verwenden. Der Indikator wird, wie folgt, hergestellt: Man gibt 0,100 g reines krystallisiertes Diphenylamin in 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm destilliertes Wasser) und erwärmt auf einem Wasserbade auf 50⁰—55⁰. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diphenylamin und löst sich in der verdünnten Schwefelsäure. Nach mehrmaligem Schütteln wird der Kolben herausgenommen, abgekühlt und die Lösung unter Licht- und Luftabschluß aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Gebrauche wird ein kleiner Teil dieser Lösung (etwa 0,5 ccm) mit einem gleichen Volumen chemisch reinen Glycerins vermischt. Zur Probe nimmt man Probiergläser von 12 cm Länge und 22—23 mm Durchmesser, in welche 6 g rauchloses Pulver oder 3 g Nitrocellulose, letztere auf eine Höhe von ca. 25 mm zusammengedrückt, eingefüllt werden. Das Probierglas wird, wie üblich, mit einem Gummistopfen und Glasstab abgeschlossen und auf letzterem Streifen von reinem dünnen Filtrierpapier von 40 mm Länge und 10 mm Breite so befestigt, daß das untere Ende etwa 20 mm über dem Pulver zu hängen kommt. Die beiden oberen Ecken des Papierstreifens werden mit ganz wenig Diphenylaminlösung mit einem Glasstabe befeuchtet und nun das Rohr in dem üblichen Wasserbad bei einer Temperatur von 80⁰ erwärmt. Bei der geringsten Spur von nitrosen Gasen werden die angefeuchteten Ecken gelblichgrün, und sobald an der Trennungslinie von feucht und trocken ein deutlich blaues Rändchen beobachtet wird, ist die Probe beendet und die benötigte Anzahl von Minuten wird notiert. Bei weiterem Erwärmen färben sich die Ecken zuerst rein blau, dann schieferblau und zuletzt schmutzig gelbbraun. Die zu untersuchenden Materialien müssen vollständig trocken sein, d. h. es darf sich beim Erwärmen auf 80⁰ im oberen Teile des Reagenzglases kein Beschlag bilden. Wenn die angeführten Bedingungen eingehalten werden, so liefert diese Methode für reines Nitrocellulosepulver durchaus zuverlässige Resultate und wird durch die üblichen Zusätze zu Pulver oder Schießwolle nicht beeinflußt;

Nitroglycerin und ein Diphenylamingehalt im Pulver machen die Reaktion etwas undeutlich.

Infolge der Veröffentlichung des Verfassers über diesen Indikator und wegen einzelner zu beobachtender Vorsichtsmaßregeln wurde von verschiedenen Seiten Kritik daran geübt, und wurden auch Änderungen oder andere ähnliche Proben vorgeschlagen. So erhitzt Hoitsema (Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 705; 1899) $\frac{1}{4}$ Stunde lang und führt die entwickelten Gase durch Kohlendioxyd in eine 5 fach stärkere Diphenylaminlösung über. Spica (ebenda 13, 543; 1900) benutzt das vom Verfasser auch versuchte und wegen seiner übergroßen Empfindlichkeit verworfene Metaphenylendiamin.

Nach einer von Thomas (ebenda 11, 1027; 1898) angegebenen Methode erwärmt man 3 g des Musters in einer mit Glasstöpsel versehenen Röhre in einem Ölbade bei 100° täglich 8 Stunden lang, bis sich rotbraune Dämpfe zeigen. Ein gutes Nitrocellulosepulver soll diese Probe mindestens 3 Tage lang aushalten; Aspinwall (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 688; 1907) aber hat Fälle bekannt gemacht, wo hierzu 21 Tage notwendig waren; die Probe ist sonach wegen der großen Zeitdauer unpraktisch.

Eine ähnliche Probe, bei welcher jedoch das Pulver nach dem Gewichtsverluste beurteilt wird, ist in Frankford Arsenal in Philadelphia in Gebrauch. 1—4 ganze Pulverstücke werden auf einem Uhrglase bei 115° 8 Stunden lang erhitzt und dies 6 Tage lang wiederholt. Der tägliche Verlust soll nicht mehr als 1 Proz. vor dem sechsten Tage sein, nach etwa 8 Tagen vermindert sich derselbe. Schlechte Pulver verlieren viel mehr. Das Bad wird mit einer Mischung von Xylol und Toluol erhitzt.

Eine andere häufig verwendete Probe ist das Erhitzen auf 135°. 2,5 g des Musters werden in ein Probierrohr von 320 mm Länge, 15 mm innerem und 18 mm äußerem Durchmesser gegeben, und zugleich wird auch ein Stück blaues Lackmuspapier so in das Rohr gesteckt, daß es 13 mm von dem Explosivstoffe entfernt ist. Die Glasröhre wird nun mit einem Stöpsel leicht verschlossen. Das Ölbad ist mit einem Deckel bedeckt, welcher eine Anzahl von unten geschlossenen Kupferröhren trägt. Dieses Bad wird mit m-Xylol gefüllt und steht mit einem Rückflußkühler in Verbindung, und da die Siedetemperatur des Xylols 135° ist, so wird auf diese Weise die Temperatur konstant erhalten. Die Glasröhren werden in die Kupferröhren eingesteckt und so erhitzt. Man notiert die Zeitpunkte, wann das Lackmuspapier rot wird, dann das Erscheinen roter Dämpfe und schließlich die Explosion des Musters. Nach Sy (Amer. Chem. Soc. 25, 534; 1903) sind die von der amerikanischen Regierung verlangten Zahlen die folgenden:

	Rötung des Lackmuspapiers	Rote Dämpfe	Explosion
Nitrocellulose	30 Min.	45 Min	5 St.
Nitrocellulosepulver	1 St. 15 Min.	2 St.	5 St.
Nitroglycerinpulver	30 Min.	45 Min.	5 St.

Damit diese Probe verläßlich sei, ist es notwendig, daß das Lackmuspapier stets von genau derselben Güte und Empfindlichkeit ist, und in Amerika wird es deshalb von einer bestimmten Firma (Eimer & Amend in New York) hergestellt. Auch die Korngröße und die physikalische Beschaffenheit des Explosivstoffes sind von Einfluß. Eine ähnliche Probe ist in Österreich und Holland im Gebrauch, wo man die Probe des Explosivstoffes in leicht verschlossene Wägegläschen bei Temperaturen zwischen 100—135° 8 Tage lang aussetzt und die Zeit notiert, wenn rotbraune Dämpfe erscheinen.

Die in Frankreich übliche Vieilleprobe ist ganz ähnlich. Ein Lufttrockenschrank wird mit Glycerin geheizt und das Muster von 10 g des Explosivstoffes in ein Glasrohr gegeben, in dessen oberen Teil ein zusammengerolltes Stück Lackmuspapier eingesteckt wird. Die Erwärmung geschieht auf 110°. Man notiert die Zeit, innerhalb welcher das Papier violett, blaurot, rosa und deutlich rot wird.

Von Prof. Dr. W. Will in Neubabelsberg wurde eine quantitative Stabilitätsprobe angegeben. Da diese in der Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 746; 1901 ausführlich beschrieben wurde, so sei hier nur kurz gesagt, daß sie darin besteht, daß man 2,5 g trockene Nitrocellulose in einem mit aufgeschliffenem Tubus versehenen Glasröhrchen in einem Ölbade auf 135° erhitzt und einen genau geregelten langsamen Strom von trockner gereinigter Kohlensäure hindurchleitet. Die entstehenden stickstoffhaltigen, flüchtigen Spaltungsprodukte werden dabei fortwährend über glühendes Kupfer geleitet, daselbst zu Stickstoff reduziert, und dieser wird in einem graduierten U-Rohre aufgefangen, an welchem man in bestimmten Zeitabschnitten die erhaltenen Gasvolumina abliest. Indem man die Zeiten als Ordinaten und die Mengen Stickstoff als Abszissen aufträgt, erhält man eine graphische Darstellung des Zersetzungsvorgangs. Bei gut hergestellten Explosivstoffen wird die erhaltene Kurve eine vollständig gerade Linie sein.

* Bergmann und Junk veröffentlichen in der Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 982; 1904 und **19**, 2105; 1906 eine von ihnen ausgearbeitete und in den Betrieben der preußischen Heeresverwaltung eingeführte „Stickoxydabspaltungsmethode“, die auch für die Prüfung von Sprengstoffen gemäß den Prüfungsvorschriften der Deutschen Eisenbahnverwaltung vorgeschrieben ist.

Die Vorrichtung zum Erhitzen der Röhren besteht aus einem kupfernen geschlossenen Kasten *a* (Fig. 14, S. 150) von 35 cm Breite, 10 cm Tiefe und 25 cm Höhe, der mit einem durch Schrauben befestigten, verlöteten Deckel *b* luftdicht verschlossen ist, ferner aus 10 aus starkem Messing gezogenen Röhren *e* von 20 cm Länge und 2 cm lichter Weite für gläserne Einsatzröhren, außerdem aus einem dünneren Rohre für das Thermometer *d* und endlich aus einem metallenen Kupferkühler *e*. Die Vorrichtung wird durch einen Kochschen Sicherheitsbrenner geheizt. Die Temperatur wird dauernd auf 132° C gehalten.

Die zur Aufnahme der Nitrocellulose dienenden gläsernen Einsatzröhren *f* müssen starkwandig und unten zugeschmolzen sein und eine

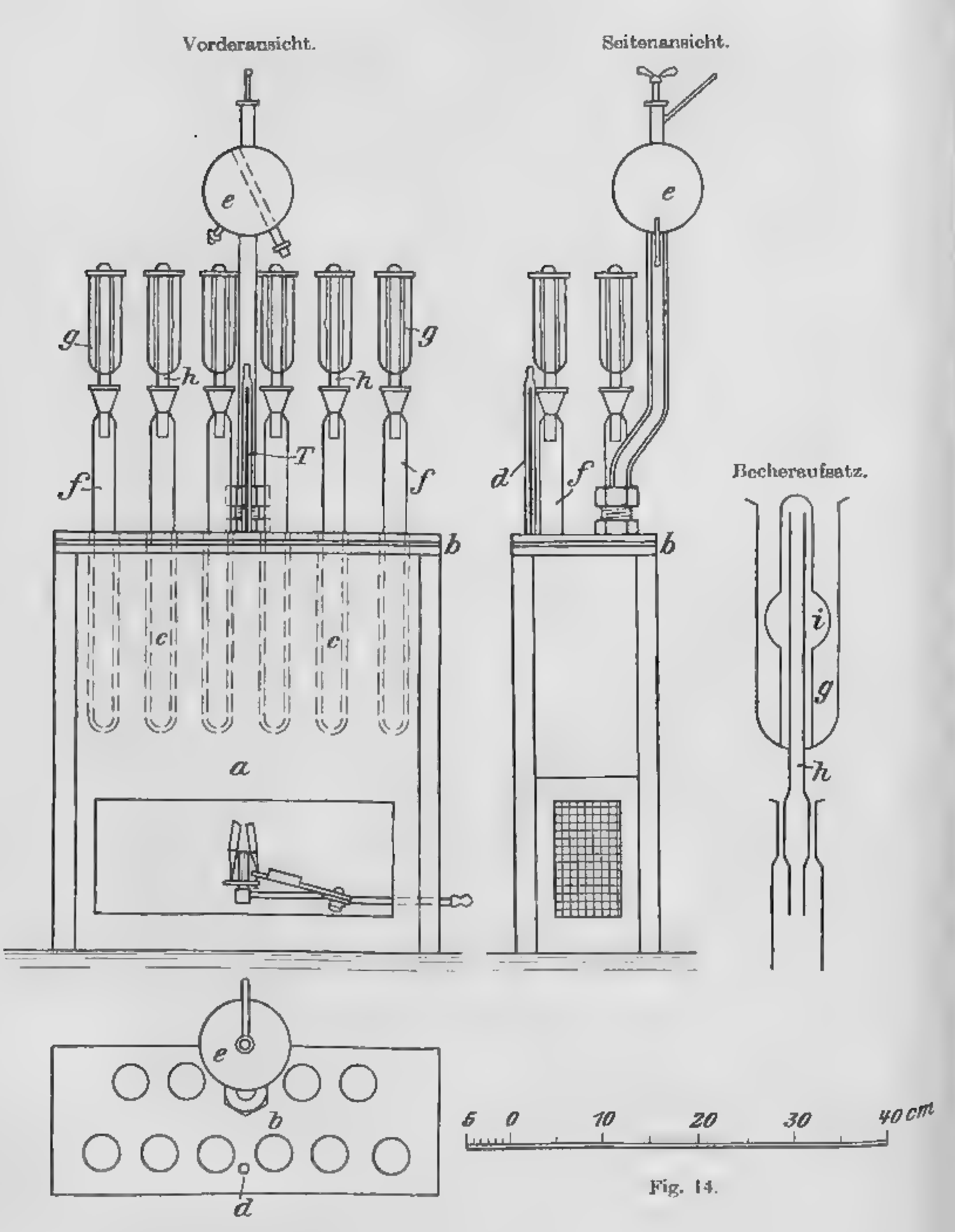

Vorderansicht.
Seitenansicht.
Becheraufsatz.
Ansicht von oben.
e
g
h
f
T
d
b
c
a
i
5
0
10
20
30
40 cm

Fig. 14.

Länge von 35 cm, eine äußere Weite von 2 cm und eine lichte Weite von 1,5—1,6 cm haben. Ferner müssen sie mit einer 50-ccm-Marke versehen sein.

Der Becheraufsatz besteht aus einem Glasbecher *g* von 10 cm Höhe und 3 cm lichter Weite, durch dessen Raum ein Glasrohr *h* geht, das sich unten zu einem in das Erhitzungsrohr eingeschliffenen Stopfen erweitert. Über das Rohr im Innern des Glasbechers ist ein kleines, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen *i* gestülpt. Der Becher *g* wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt.

An Stelle des Becheraufsatzes kann auch ein Kugelaufsatz von in Fig. 15 wiedergegebener Form benutzt werden. Dieser wird bis an den unteren Ansatz der oberen Kugeln mit Wasser gefüllt.

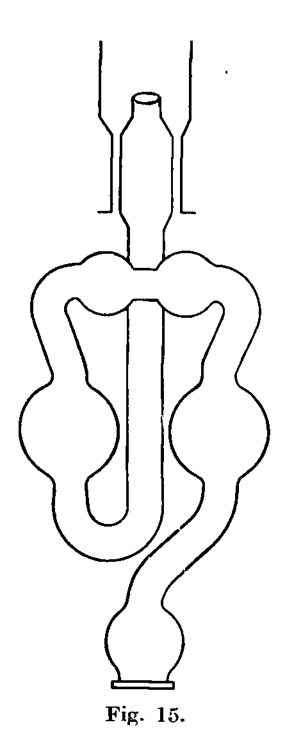


Fig. 15.

Bei der Prüfung unbeständiger Nitrocellulosen sind Explosionen nicht ausgeschlossen. Die Erhitzungsvorrichtung ist deshalb in ein Gehäuse eingebaut, in dessen Vorder- und Rückseite doppelte, durch runde Gummistränge getrennte 8 bis 9 mm starke Glasscheiben eingesetzt sind. Das Gehäuse trägt oben ein weites Abzugsrohr, das mit dem Schornsteine verbunden ist.

Um das namentlich bei unbeständigen Explosivstoffen nicht unbedenkliche Herausnehmen der Erhitzungsröhren aus der Vorrichtung ohne Gefahr ausführen zu können, ist eine mechanische Vorrichtung angebracht, die von außen bedient wird. Diese besteht aus einem Metallbügel, der mit seinem unteren ringförmigen Ende um den Hals der Röhre gelegt wird. Vermittels einer über Röllchen laufenden Schnur können die Röhren von außen hochgezogen und so einzeln der Vorrichtung entnommen werden.

Vorbereitung der Nitrocellulose. Zur Prüfung darf nur gut getrocknete Nitrocellulose verwendet werden. Die Nitrocellulose (etwa 15 g von 25—30 Prozent Wassergehalt) wird im Soxhletschen Trockenschranke bei 40—50° C drei Stunden vorgetrocknet. Die nahezu trockene Nitrocellulose wird durch ein Sieb von etwa 2 mm Maschenweite gesiebt und im Vakuum über Schwefelsäure fertig getrocknet. Die Nitrocellulose darf nicht mehr als ein Prozent Feuchtigkeit enthalten. Dies ist durch zweistündiges Trocknen einer besonderen Probe von 2 g bei 100° zu ermitteln.

Ausführung der Prüfung. 2 g der getrockneten Nitrocellulose werden mittels eines Metalltrichters in das Erhitzungsrohr gebracht. Die an den oberen Wandungen haftenden Teilchen werden durch Klopfen

oder mittels Federfahne beseitigt. Der eingeschliffene Stopfen des Aufsatzes wird, sorgfältig gefettet, in das Einsatzrohr gesetzt, der Aufsatz mit Wasser gefüllt und das Rohr in die zuvor auf 132⁰ C angeheizte Vorrichtung gebracht. Nach 2 Stunden werden die Röhren aus der Vorrichtung herausgenommen. Infolge der Abkühlung steigt das Wasser aus dem Aufsatz in das Innere und durchtränkt die Nitrocellulose. (Bei Anwendung des Kugelaufsatzes ist es, um das Einfließen des vorgelegten Wassers in die Erhitzungsröhre zu bewirken, erforderlich, nach Beendigung des Erhitzens etwas Wasser nachzugießen.) Hierauf wird bei gleichzeitigem Ausspülen des Aufsatzes bis zur Marke aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt. Der Röhreninhalt wird durch ein trockenes Filter in ein Kölbchen filtriert. Mit 25 ccm des Filtrats wird dann nach Zusatz von 1 ccm $\frac{1}{2}$ N-Kaliumpermanganat der Stickstoff nach der Methode von Schultze-Tiemann (Schlösing) bestimmt. Hierbei wird zum Auffangen des Gases zweckmäßig ein Meßrohr benutzt, dessen oberer Teil (10 ccm) einen geringeren Durchmesser hat, so daß mit Genauigkeit Zehntel Kubikzentimeter abgelesen werden können. Die abgelesenen Kubikzentimeter Stickoxyd werden unter Berücksichtigung des Wasserdampfdrucks auf 0^0 und 760 mm reduziert.

Obermüller (Mitteilungen aus dem Berliner Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker 1904, Heft 2) hat eine von Heß (Mitt. Art.- u. Geniewesen 10, 360; 1879) vorgeschlagene manometrische Methode zu einer brauchbaren betriebstechnischen Methode umgestaltet. Die zu untersuchende Probe wird bei konstanter Temperatur (135^0) im Vakuum belassen und die durch die Zersetzung entbundenen Gasmengen durch die Drucksteigerung pro Zeiteinheit bei konstant gehaltenem Volumen gemessen. Gute Schießwolle soll pro 1 g und $\frac{1}{4}$ Stunde keine größere Druckzunahme als 20 mm, Collodiumwolle 15 mm aufweisen. Über die von Pleus vorgeschlagenen zweckmäßigen Abänderungen des Obermüllerschen Apparates vgl. man Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 5, 121; 1910. Die Obermüllersche Methode eignet sich besonders für die Betriebskontrolle, da im Gegensatz zur Bergmann-Junkschen Methode auch nasse Proben zur Untersuchung gelangen können.

Über den in England angewendeten Dupréschen Dampfspannungstest vgl. man Kast (a. a. O. S. 948). *

Alle die erwähnten Stabilitätsproben sind mehr oder weniger Einwänden ausgesetzt. Die sogenannten Wärmeproben sind stets in einem gewissen Sinne nur empirische Proben, und sie zeigen hauptsächlich nur an, ob ein Explosivstoff Verbindungen beigemengt enthält, welche so unstabil sind, daß sie mehr oder weniger rasch zersetzt werden. Die Mengen dieser Verbindungen mögen ganz gering sein, und ein Explosivstoff kann trotzdem vollkommen dauerhaft und lagerungsfähig sein, wenngleich bei der Wärmeprobe sich herausstellen sollte, daß bei der Reinigung während der Fabrikation nicht genügende Sorgfalt gewaltet hat. Andererseits sind die Zerstörungsproben, welche auf Erhitzung zwischen 100—135^0 beruhen, wohl geeignet, die dauernde Haltbarkeit des Explosivstoffes

unter abnormen Verhältnissen beurteilen zu lassen; sie geben aber keinerlei Aufschluß über die bei der Fabrikation beobachtete Sorgfalt. Man wird daher vorteilhaft, und dies ist nunmehr in sehr vielen Ländern eingeführt, eine Wärmeprobe mit einer Zerstörungsprobe verbinden, und in dieser Hinsicht darf wohl mit Rücksicht auf die in verschiedenen Ländern erfolgte amtliche Einführung gesagt werden, daß die Jodzinkstärkeprobe in Verbindung mit der Zerstörungsprobe bei 135° die verläßlichsten Resultate gibt. Die Willprobe ist wissenschaftlich eine höchst rationelle, sie leidet aber an der Kostspieligkeit der Apparate, der langen Dauer (4 Stunden), während welcher Zeit fortwährende Beobachtung notwendig ist, und an dem Umstande, daß sie dennoch eine Nitrocellulose in vielen Fällen als vollkommen stabil ansehen läßt, deren Wärmeprobe schlecht ist.

Die Bergmann-Junksche Probe ist prinzipiell mit der Willschen Methode identisch, nur wird sie bloß auf 2 Stunden ausgedehnt, statt auf 4 wie bei Will. Vor letzterer hat sie den Vorteil großer Einfachheit der Apparatur, aber den Nachteil, daß sie eine besondere Analyse nötig macht, so daß sie in bezug auf die Zeit, nach welcher ein Prüfungsurteil möglich ist, nur einen geringen Vorsprung hat. Es hat kein Bedenken, die Dauer der Willschen Probe herabzusetzen, dann kann man mit ihr aber den Verlauf der Abspaltung fortwährend beobachten. Für besonders wichtige Fälle wird die mit einer Wärmeprobe kombinierte Willsche Probe wohl durch keine andere zu ersetzen sein.

Der Verfasser hat in Verbindung mit G. W. Macdonald und William Macnab vergleichende Versuche mit allen vorgeschlagenen Methoden gemacht[1]) und fand, daß die Probe bei 135°, in einem Bade von Amylalkohol wie oben ausgeführt, wobei die Zeit bis zum Erscheinen einer deutlichen Färbung der Röhren als Maßstab genommen wird, schnell und verläßlich ist und den Vergleich mit allen anderen Methoden sehr gut besteht.

---

[1]) Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen, Berlin 1909. (Twenty years Progress in Explosives, London 1909.)

Zündwaren und Feuerwerkskörper.

Von

Direktor Dr. A. Bujard in Stuttgart.

A. Zündhölzer.

Die Einteilung der zur Bereitung der Zündhölzer benötigten Materialien führt zu folgender Übersicht.

1. Die Holzarten und deren Ersatzmittel.

Man verwendet Weichholz, verlangt aber in erster Linie, daß es sich zur Stäbchenform (Holzdraht) entweder hobeln oder schälen läßt. Je nachdem man den Holzdraht durch Hobeln oder Schälen herstellt, erhält man runde oder kantige (eckige) Stäbchen. Lediglich in der Form ist der Unterschied jedoch nicht begründet. Durch die Art der Bearbeitung des Holzes zur Herstellung runder Stäbchen, wobei das Holz durch sogenannte Hobeleisen gedrückt wird, findet eine Pressung des Holzes statt, die Stäbchen erhalten ein festeres Gefüge und sind weniger porös als die nach der Schäl- oder Schneidmethode hergestellten kantigen Stäbchen, welche während ihrer Herstellung das dem ursprünglichen Holze eigentümliche Gefüge und ihre Porosität nicht verloren haben. Die fester gefügten runden Stäbchen eignen sich daher vorteilhaft zur Fabrikation der Schwefelhölzchen, also von Zündhölzern, welche am einen Ende zur Übertragung der Zündung auf das Holz mit einer Schwefelschichte überzogen sind. Der Schwefel dringt nicht in die Holzporen ein, er haftet nur rein äußerlich am Holze, es ist daher nicht notwendig, bei der Wahl des Holzes auf ein lockeres Gefüge und eine gewisse Porosität zu sehen. Dagegen muß solches Holz sich leicht zu den runden Stäbchen verarbeiten lassen. Ersetzt man den Schwefel durch andere Stoffe, z. B. durch Wachs, Harze, Fettsäuren wie Stearin, oder durch Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, so ist die Durchtränkung (Imprägnierung) mit diesen durch Erwärmen flüssig gemachten Stoffen notwendig. Das Holz muß daher porös sein und während seiner Verarbeitung auf Holzstäbchen (sogenannter Holzdraht) porös bleiben und für die genannten Stoffe aufnahmefähig sein, denn an der Oberfläche des Holzes würden sie nicht wie Schwefel haften bleiben.

1. Fichten-, Tannen-, Kiefernholz.

Zur Herstellung der gehobelten runden Stäbchen eignet sich junges Fichten-, Tannen- und Kiefernholz. Weitere von ihm zu verlangende Eigenschaften sind Trockenheit, und wird es aufbewahrt, so lagert man es luftig, jedoch geschützt gegen Regen und Sonnenschein.

2. Espenholz, Pappelholz usw.

Zu kantigen Zündholzstäbchen verarbeitet man vorzugsweise Espenholz (= Aspe), Pappel-, Linden- und Birkenholz, weniger geeignet ist das Fichtenholz. Letzteres sowie Kiefernholz hat man an Stelle des sich am besten eignenden Espenholzes einführen und es durch Dämpfen für die Schälmethode geeigneter machen wollen, allein diese Holzarten eignen sich wegen ihrer inneren Strukturverhältnisse nicht zum Schälen. Das Espenholz läßt sich leicht schälen, man erhält ganz gleichmäßige Holzstäbchen, auch lassen sich aus ihm die Holzstreifen für die Herstellung der Zündholzschachteln gewinnen, und zwar mit ein und derselben Maschine. Nach Jettel[1]) verwendet man Espenholzwellen von 40 cm Länge mit einem Durchmesser von mindestens 20 cm, am besten von 25—60 cm. Der Bedarf an Espenholz für die Zündholzfabrikation kann in Deutschland nicht ganz gedeckt werden, ein Teil desselben wird aus Rußland bezogen.

3. Wachskerzchen.

Bei den Wachszünd„hölzchen" sit venia verbo ist der Holzdraht durch kleine Wachskerzchen ersetzt oder auch durch solche, deren aus zusammengedrehten Baumwollfäden bestehender Docht an Stelle des Wachses mit Wachs-, Stearin- oder Wachs-Paraffinmischungen umhüllt ist. Man nimmt diese Zündkerzchen nicht ungern in Gebrauch, weil sie nicht nur länger fortbrennen als die gewöhnlichen Zündhölzer, sondern auch weil sie gleichzeitig ebenso hell als eine gewöhnliche Kerze leuchten.

4. Torfstäbchen.

An Stelle der Holzstäbchen hat man auch aus faserigem Torf hergestellte Stäbchen empfohlen (Rosenkötter in Groningen und Stiemer, Stuttgart).

II. Die Imprägnierungsmittel der Stäbchen.

1. Mittel zur Verhütung des Nachglimmens.

Zur Verhütung des Nachglimmens des Holzdrahtes und des Abfallens des abgebrannten Kopfes werden die Hölzchen in eine Lösung

[1]) Jettel, Die Zündwarenfabrikation. Wien 1897.

von Phosphorsäure und phosphorsaurem Ammoniak getaucht. Man benutzt eine Lösung von 1½ kg phosphorsaurem Ammoniak in 200 L. Wasser, welchem 2 kg Phosphorsäure zugesetzt sind, bringt sie in einen Bottich und taucht den Holzdraht ca. 10 Minuten lang ein. Die Imprägnierung kann durch Erwärmen, z. B. durch Einlegung eines Dampfrohrs, beschleunigt werden.

Die Lösung wird nach einigem Gebrauch schwächer, die zugesetzten Stoffe müssen daher von Zeit zu Zeit ergänzt werden. Es ist deshalb auch notwendig zu prüfen, ob die Flüssigkeit noch kräftig genug imprägniert. Die Prüfung ist eine praktische. Man trocknet einige eingetauchte Hölzchen rasch und überzeugt sich, ob dieselben nach dem Abbrennen und Auslöschen nicht nachglimmen.

Zum Imprägnieren wird auch Alaun empfohlen. Stark hygroskopische Imprägnierungsmittel, wie z. B. Chlormagnesium, taugen nichts.

Man verwendet die technisch reinen Chemikalien.

2. Schwefel.

Näheres über Vorkommen, Prüfung auf Reinheit usw. siehe Bd. I, S. 312 u. f.

Der Schwefel schmilzt bei 113° zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche bei höherer Erwärmung von 125° an dunkler und bei 160° braun, fadenziehend und zähe wird; bei ca. 400° wird sie wieder gelb und dünnflüssig und beginnt dann zu verdampfen. Ist der Schwefel „dick", das heißt zu heiß geworden, so muß er erst wieder abgekühlt werden, ehe man die Hölzer tunken kann.

Für die Zündwarenfabrikation haben die verschiedenen Reinheitsgrade keinen besonderen Wert. Selbst als größere Masse unrein erscheinender Schwefel bleibt in der am Zündholz befindlichen kleinen Menge und dünnen Schichte noch immer von reinem Aussehen und brennbar ist er doch.

Welche Sorte Schwefel benutzt werden will, hängt im allgemeinen von den Bezugs- und Preisverhältnissen ab.

Zu Sicherheitshölzern wird nur fein pulverisierter Schwefel angewandt, keine Schwefelblumen.

Mikroskopische Unterscheidung von gepulvertem Schwefel und Schwefelblumen. Mikroskopisch mehr oder weniger durchsichtige Krystalle des gestoßenen Schwefels, dagegen dunkle blumenkohlähnliche Massen der Schwefelblumen. Polarimetrisch unter gekreuzten Nicols sind die Schwefelblumen optisch inaktiv, während die Krystalltrümmer des gestoßenen Schwefels auf dunklem Grunde hell erscheinen.

3. Paraffin.

Näheres dieser Band. Zur Zündwarenfabrikation eignen sich die mehr oder weniger gelben und bräunlichen weichen Schuppenparaffine.

Das Paraffin ist kein einheitlicher Körper, der Schmelzpunkt ist deshalb auch nicht konstant. Es unterliegen daher die Paraffinpreise Konjunkturen, die sich zum großen Teil nach dem Charakter des Winters richten, weil die kälteren Winter das Auskrystallisieren der Paraffinschuppen befördern.

Die beliebtesten Sorten sind Paraffin mit dem Schmelzpunkt 98—102° F nach schottischer, 101—105° F nach amerikanischer, 38 bis 39° C nach deutscher Untersuchungsmethode, ferner Paraffin 118 bis 120° F, 121—123° F, 50—51° C wird als härtere Sorte meistens von den österreichischen Fabriken verwendet, welche Zündhölzer für den Orient erzeugen.

Bezüglich der englischen, schottischen, amerikanischen und deutschen Untersuchungsmethode herrscht noch immer vielfach Unkenntnis oder Unsicherheit. Die Ergebnisse der amerikanischen und deutschen Untersuchungsmethode stimmen ungefähr überein, wenn man die Fahrenheitgrade in Celsiusgrade nach der bekannten Formel $F - 32 : C = 9 : 5$ umrechnet, dagegen sind bei Umrechnung der englischen (schottischen) Grade nach dieser Formal immer 2° C aufzuschlagen. Es sind also 118—120° F nach englischer Methode nicht gleich 48—49° C nach deutscher Methode, sondern gleich 50 bis 51° C.

Von Händlern ist die Unkenntnis der Leistungen der Untersuchungsmethoden nicht selten ausgenützt worden, weil das Paraffin nach dem Schmelzpunkt gehandelt wird, und die deutsche Probe (auch Hallesche genannt, s. diesen Band im Artikel „Kerzenfabrikation" und „Schmieröle") höhere Resultate gibt. Vom Verein für Materialientechniker ist die Shukoffsche Methode, die sich seit Jahren in der Braunkohlenindustrie bewährt hat, offiziell anerkannt worden. Siehe Näheres unter „Schmieröle".

Für die Zündholzfabrikation genügt die Vornahme der Schmelzpunktsbestimmung; die Methoden siehe l. c.

4. Stearin.

Das Stearin wird durch Verseifen von Talg, Zersetzung der Seife durch Säuren und Auspressen des festen Rückstandes gewonnen. Es schmilzt bei ca. 70° und bildet eine krystallinische wachsglänzende Masse. Es wurde früher mit etwas Harzzusatz (Kolophonium, Galipot) allgemein zur Herstellung der Salonhölzer verwendet. Der Harzzusatz verursacht ein starkes Rußen der Flamme. Für den Gebrauch in der Zündholzfabrikation ist es nicht erforderlich, die festesten weißen Sorten zu nehmen, es eignen sich die weicheren Sorten im Gegenteil sogar besser. Das Stearin ist übrigens vom Paraffin fast ganz verdrängt worden.

Prüfungsmethode: Die oben erwähnte Shukoffsche Schmelzpunktsbestimmung.

5. Wachs.

Das Wachs bildet bei seiner ersten Gewinnung eine gelbe Masse, welche durch Schmelzen und Auslaufenlassen in kaltes Wasser in Form dünner Bänder erstarrt, die an der Luft nach und nach gebleicht werden. In diesem gebleichten Zustande ist es eine weiße, fast geruch- und geschmacklose Masse von splittrigem Bruch, die bei ca. 30° knetbar wird und bei 65—68° C schmilzt.

Das Wachs wird zur Fabrikation der Wachskerzchen verwendet. Mehrere auf Spulen befindliche Baumwollfäden werden durch einen Ring zu einem Strang vereinigt, welcher durch ein Bad geführt wird, in welchem sich das geschmolzene Wachsgemisch befindet. Der Strang wird dann durch Zieheisen geleitet, welche ihm eine genaue zylindrische Form und eine glatte Oberfläche erteilen. Das Wachs wird nicht rein, sondern mit Stearin oder Paraffin gemengt angewandt, und zwar ist meistens ein Gemisch, welches nur 10—15 Proz. Wachs enthält, schon geeignet. Sollen die Wachskerzchen nach ganz heißen Ländern gesandt werden, dann setzt man der Masse zweckmäßig eine kleine Menge Carnaubawachs zu. Letzteres verhütet das Weichwerden und Zusammenkleben der Wachsfäden.

6. Harze.

Das eingetrocknete Harz der Coniferen wird zu Zündmassen oder als Beimischung für das Stearin verwandt: die beste Sorte ist der venetianische Terpentin.

III. Die Materialien für die Zündmassen.

a) Die Verbrennung einleitenden und fördernden Stoffe.

1. Gewöhnlicher weißer oder gelber Phosphor. Er ist in frischem Zustand fast farblos, durchscheinend, von wachsartigem Aussehen und wachsartiger Konsistenz; in der Kälte ist er spröde. Spez. Gew. 1,83. Schmelzpunkt 44°, Siedepunkt 290°. In Wasser und Alkohol fast unlöslich, schwierig löslich in Äther, fetten und ätherischen Ölen, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Chlorschwefel. An der Luft leuchtet der frische Phosphor im Dunkeln unter Bildung von Ozon und Ammoniumnitrit. Durch Reiben und Stoßen oder durch Erwärmen auf 60° entzündet er sich an der Luft und verbrennt mit intensiv gelbweißer Flamme zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5). Er ist ein starkes Gift, das schon in Mengen von 0,1—0,2 g tödlich ist; häufiges Einatmen seiner Dämpfe bewirkt die sogenannte Phosphornekrose [1]), die besonders Kiefer und Zähne der Arbeiter in den Zündholzfabriken ergreift.

[1]) Näheres in Muspratts Techn. Chem., Bd. X.

Prüfung des käuflichen gelben oder weißen Phosphors: Im Phosphor vorkommende Verunreinigungen, welche hauptsächlich aus der zu seiner Darstellung verwendeten Schwefelsäure stammen, lassen sich teils an seiner äußeren Beschaffenheit, teils erst auf analytischem Wege erkennen. Reiner Phosphor besitzt außer den oben angeführten Eigenschaften hauptsächlich Biegsamkeit, die er schon bei geringem Schwefelgehalt nicht zeigt. Zur Prüfung löst man ihn in Salpetersäure, versetzt einen Teil der den Phosphor nunmehr als Phosphorsäure enthaltenden sauren Lösung mit Baryumnitrat: Weißer in HNO_3 unlöslicher Niederschlag deutet auf Vorhandensein von Schwefelsäure. Durch einen andern mit Wasser verdünnten und annähernd mit Alkali neutralisierten Teil leitet man Schwefelwasserstoff. War in der salpetersauren Lösung Arsen, so ist es als Arsensäure vorhanden, die nach dem Erwärmen auf 60—80° mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen gibt. Bei Anwesenheit von Eisen fällt gelbes Blutlaugensalz aus der Lösung Berlinerblau. Alle drei Reagenzien geben bei Abwesenheit der genannten Verunreinigungen mit der Salpetersäure-Phosphorlösung unter den genannten Voraussetzungen keine Fällung.

2. Roter Phosphor entsteht bei längerem Erhitzen des weißen Phosphors auf 240—250°; bei höherer Temperatur verwandelt sich der rote wieder in den gewöhnlichen, ebenso beim Destillieren in indifferenten Gasen, wie z. B. in Kohlendioxyd. Der rote Phosphor ist ein dunkelrotes amorphes Pulver von 2,1 spez. Gew. Er leuchtet nicht im Dunkeln, oxydiert sich nicht an der Luft und entzündet sich erst bei 200°. Er ist in den Lösungsmitteln des weißen Phosphors unlöslich. Beim Reiben entzündet er sich nicht, dagegen explodiert er, wenn er mit Kaliumchlorat oder Superoxyden zusammen gerieben wird.

Reiner roter Phosphor ist als solcher nicht giftig, er wird im Organismus nicht gelöst und nicht oxydiert; doch kann käuflicher roter Phosphor dennoch giftig wirken, weil er in der Regel etwas gewöhnlichen Phosphor enthält. R. Fresenius und E. Luck fanden in einem roten amorphen Phosphor des Handels:

Roten Phosphor	=	92,63 Proz.
Gewöhnlichen Phosphor	=	0,56 -
Phosphorige Säure	=	1,302 -
Phosphorsäure	=	0,880 -
Wasser und Verunreinigungen	=	4,622 -

An und für sich ist die Anwesenheit geringer Mengen der gelben Modifikation bei der Zündholzfabrikation nicht nachteilig, man nahm nur häufig an, daß der gelbe Phosphor die Ursache einer langsamen Oxydation zu phosphoriger und Phosphorsäure sei, die vermöge ihrer sauren und hygroskopischen Eigenschaften zersetzend auf die andern Substanzen einwirken [1]). Eine derartige Annahme ist jedoch zur Er-

[1]) Vgl. Fresenius, und Luck, Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 63; 1872 und Fresenius, Anleitung usw. 2, 560.

klärung nicht erforderlich, denn auch sorgfältig gereinigter amorpher Phosphor oxydiert sich im Laufe der Zeit in Berührung mit der Luft, und es finden sich dann unter Umständen beträchtliche Mengen von Phosphorsäuren vor. In kompaktem Zustande, wo der Phosphor der Luft weniger Oberfläche darbietet, also auch in der fertigen Zündmasse, die überdies vielfach einen Lacküberzug hat, ist die Oxydationsfähigkeit bedeutend vermindert. Eine Verunreinigung durch Phosphorsäuren erkennt man schon äußerlich an der mehr oder minder feuchten Beschaffenheit des Phosphors. Die Fabriken verzichten daher gewöhnlich auf eine besondere Untersuchung und Reinigung. Quantitativ ermittelt man die Phosphorsäuren durch Auslaugen einer gewogenen Menge (10 g) auf dem Filter mit warmem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Vom Filtrate oxydiert man einen bestimmten Teil durch wiederholtes Verdampfen mit konzentrierter Salpetersäure nimmt mit Wasser auf und fällt die Gesamtphosphorsäure in bekannter Weise mit Magnesiamixtur; in einem anderen Teile bestimmt man die phosphorige Säure mit Quecksilberchlorid [1]). Zur Bestimmung seines Gehaltes an gewöhnlichem und rotem Phosphor oxydieren R. Fresenius und E. Luck [2]) den erst mit Wasser ausgewaschenen, also säurefreien Phosphor mit rauchender Salpetersäure zu Phosphorsäure, bestimmen deren Menge in der erhaltenen Lösung als phosphorsaures Ammonium-Magnesium und berechnen aus dieser die Menge des Phosphors überhaupt. Dann ziehen sie einen anderen Teil des roten Phosphors mit Schwefelkohlenstoff aus, der nur gewöhnlichen Phosphor löst, und bestimmen danach die Menge des ungelöst gebliebenen roten Phosphors. Die Differenz zwischen den beiden Phosphormengen ist die Menge des gewöhnlichen Phosphors. Die Durchführung der Methode ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Man begnügt sich daher in der Zündholzfabrikation mit dem qualitativen Nachweise. Zu diesem Zwecke laugt man nach Entfernung der Phosphorsäuren erst mit absolutem Alkohol (zur Entfernung des Wassers), dann mit Schwefelkohlenstoff aus und dampft die Lösungen vorsichtig ein. Den gelben Phosphor erkennt man durch sein Leuchten im Dunkeln. Oder man verwendet nach Nicklés [3]) eine Chlorcalciumlösung von 1,95 spez. Gew., mit welcher man den Phosphor kräftig durchschüttelt. Die gelbe Modifikation sammelt sich dann beim Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit an. Die Methode ist nicht besonders genau.

Als amtliche Prüfung ist das von Siemens ausgearbeitete Verfahren vorgeschrieben [4]):

---

[1]) Pogg. Ann. **110**, 529; 1860.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 63; 1872

[3]) Wurtz, Dictionnaire de Chimie, Paris 1876, II, 2, 995.

[4]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **24**, 287; 1906. — Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 233; 1907. Erlaß des Reichskanzlers vom 25. Dezember 1906. — Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **31**, 146; 1907. — Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 523; 1907. — Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 117; 1907. — Chem.-Zeitung **31**, 243; 1907.

3 g Phosphor werden getrocknet und mit 150 ccm Benzol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang gekocht, dann wird durch ein Faltenfilter filtriert. Von der Lösung wird 1 ccm zu 1 ccm einer ammoniakalischen Silbernitratlösung gegeben, welche durch Auflösen von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm einer Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,992 erhalten worden ist. Tritt nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen und Absetzenlassen keine Änderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wässerigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor anzunehmen. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Durchschütteln und Absetzen der Flüssigkeit und nicht erst nach längerem Stehen zu erfolgen. Tritt dagegen nach dem Durchschütteln der Flüssigkeit alsbald eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung in der wässerigen Schicht ein, so rühren diese von weißem oder gelbem Phosphor her.

3. Der amorphe hellrote Phosphor wird nach Schenk[1]) durch Kochen einer Lösung von gelbem Phosphor in Phosphortribromid hergestellt. Er ist vermöge seiner feineren Verteilung bedeutend reaktionsfähiger als der dunkelrote und enthält neben unverändertem gelben Phosphor ziemliche Mengen von Phosphorbromür oder phosphoriger Säure, die sich (durch Kochen mit Wasser) nur zum Teil entfernen lassen. Das fertige Produkt enthält demgemäß nur 90 Proz. Phosphor. Durch längeres Erhitzen auf 300^0 im Kohlendioxydstrome geht die hellrote Form in die dunkelrote über. Auch die hellrote Form ist ungiftig. Er dient zur Herstellung von Zündmassen, die sich an jeder Reibfläche entzünden lassen.

Zur Analyse schichtet man nach Schenk den Phosphor in einem Einschmelzrohr mit Wasser, bringt vorsichtig ein Gläschen mit Brom hinein, schmilzt zu und erwärmt zwei bis drei Stunden im Wasserbade auf 100^0. Die Wägung geschieht als Magnesiumpyrophosphat. Durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff läßt sich der gelbe Phosphor entfernen. In Deutschland ist jetzt die Verwendung des weißen Phosphors zu Zündhölzern verboten. Die jährliche Gesamtproduktion an Phosphor beträgt gegen 3000 t. Der weiße Phosphor wurde 1669 von Brandt in Hamburg, der rote 1845 von Schrötter in Wien entdeckt.

4. Das Phosphorsesquisulfid, Phosphorsubsulfür (P_4S_3). Man gewinnt die Verbindung durch langsames Erhitzen der berechneten Mengen Phosphors und Schwefels bei 330^0 im Kohlendioxydstrom. Man nimmt den Schwefel in geringem Überschuß. Erhitzt man höher, wird gelber Phosphor zurückgebildet (Mai und Schaffer)[2]). Bei 260^0 bilden sich reguläre Krystalle, Das Präparat schmilzt bei 160^0 zu einer rötlichen Flüssigkeit, ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid und wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfid; Alkalien zersetzen es. Das Phosphorsesquisulfid ist beim Er-

[1]) Ber. 36, 979; 1903.
[2]) Ber. 36, 870; 1903.

hitzen auf 100° entzündlich. Kaltes Wasser wirkt fast nicht darauf ein, solches von 100° spaltet Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure ab. Das chem. reine Präparat hält sich, in gut verschlossener Flasche aufbewahrt, lange Zeit unverändert. Die Handelspräparate sind weniger haltbar, sie zeigen Schwefelwasserstoffabspaltung, der sich durch den Geruch bemerkbar macht.

Die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs geschieht unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft:

$$P_4S_3 + 3\,H_2O + 3\,O = 3\,H_2S + 2\,P_2O_3.$$

Das Phosphorsesquisulfid (D.R.P. Nr. 101 736) wurde von Sevène und Cahen für überall entzündliche weißphosphorfreie Zündhölzer empfohlen und in Frankreich amtlich eingeführt. Da es häufig Weißphosphor enthält, so kommen die entsprechenden Prüfungsmethoden auf Weißphosphor in Betracht.

Die Prüfung geschieht einmal durch die Sinnenprüfung: Geruch nach Phosphor, dann durch die Mitscherlichsche Probe (siehe unter Nachweis von Phosphor in Zündholzköpfen usw.) oder nach Schenk und Scharff (ebenda). Diese Methoden sind überaus scharf und lassen noch kleine Spuren auffinden. Spuren von Weißphosphor sollen jedoch bei der Prüfung und Beurteilung von Zündhölzern vernachlässigt werden, was zur Ausarbeitung der amtlichen Methode (siehe Untersuchung von Zündholzköpfen S. 178) geführt hat.

5. Bleithiosulfat (unterschwefligsaures Bleioxyd) dient zur Herstellung phosphorfreier, überall entzündlicher Zündmassen. Es wird hergestellt durch Fällen von Bleizucker mit Natriumthiosulfat. Es stellt ein rein weißes, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses, nicht hygroskopisches Pulver dar, das man in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt.

12 kg Bleizucker geben mit 5 kg unterschwefligsaurem Natrium ca. 9½—9¾ kg reines unterschwefligsaures Bleioxyd. Eine Probe, mit destilliertem Wasser geschüttelt, soll an letzteres keine löslichen Bestandteile abgeben.

6. Das Calciumorthoplumbat, Ca_2PbO_4, stellt ein schweres, gelbrotes Pulver vor, das von Kaßner zur Darstellung von Sauerstoff und von Ätzkali empfohlen worden ist, da es durch Einwirkung von Kaliumcarbonat Kaliumhydroxyd, Bleisuperoxyd und Calciumcarbonat liefert.

Es wurde von Kaßner zuerst dargestellt [1]) und neben obiger Verwendung für überall entzündliche ungiftige Phosphorzündhölzer vorgeschlagen an Stelle von Bleisuperoxyd und Bleinitrat. Die Schwieningsche [2]), vom Deutschen Reiche angekaufte und den Zündholzfabrikanten anläßlich des Weißphosphorverbotes zur Verfügung gestellte Masse enthält dieses Salz. Es hat ein fleischfarbiges

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 274, 185; 1889.
[2]) D.R.P. Nr. 86 203.

Aussehen, ist in Wasser ganz unlöslich und muß vor Kohlensäure und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Die daraus hergestellten Zündhölzer werden Triumphzündhölzer geheißen.

Die Masse besteht im wesentlichen aus Kaliumchlorat und amorphem Phosphor, doch war es erst möglich, diese beiden Körper mit Erfolg zu verwenden, als der Erfinder nach dem Vorschlage Kaßners [1]) Calciumplumbat beigemischt hatte. Letzteres wirkt anscheinend als negativer Katalysator auf die explosible Kaliumchlorat-Phosphormischung und hemmt die Explosion, so daß nicht mehr eine solche, sondern nur eine Zündung zustande kommt. Es besteht sonach die Schwieningsche Masse aus Kaliumchlorat, amorphem Phosphor, Calciumplumbat, Reibmittel, Bindemittel und Farbstoff.

7. Dreifach-Schwefelantimon wird zum Teil für Zündmassen, hauptsächlich aber zum Schachtelanstrich für Sicherheitszündhölzer verwendet. Es ist in feinster Mahlung mit 99 Proz. Reingehalt überall erhältlich. Prüfung auf seine Reinheit ist nicht erforderlich.

8. Einige weitere für die Zündmassenfabrikation angewandte Präparate, Ferrocyanverbindungen, Rhodanverbindungen, ferner Sulfocuprobaryumpolythiononat [2]), Thiophosphit, Sulfophosphit [3]) (s. S. 171) wurden für die Zündholzfabrikation empfohlen.

b) Die Sauerstoff abgebenden Stoffe.

1. Mennige, Pb_3O_4, wird durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder Bleiweiß auf 300—400° an der Luft bereitet. Sie besitzt eine schöne rote Farbe.

Die Brauchbarkeit der Mennige hängt von ihrem Sauerstoffgehalt ab, es sollte daher nur das reinste Produkt, das nicht mehr als 1 Proz. fremder Bestandteile enthalten darf, verwendet werden. Man prüft durch Lösen von 1 g in einer Mischung von 2,5 g Salpetersäure (1,15) mit 3—4 g Wasser und 0,5 g Oxalsäure und Abfiltrieren [4]).

2. Bleihyperoxyd und das „Gemenge“. Bleihyperoxyd wird als solches nicht verwendet, sondern mit Bleinitrat zusammen als sog. Gemenge. Man bereitet das „Gemenge“ aus Mennige durch Behandeln derselben mit Salpetersäure von 40° Bé = 1,384 spez. Gewicht. Hierbei erwärmt sich die Masse ziemlich stark. Die aus einer Mischung von Bleioxyd und Bleihyperoxyd bestehende Mennige liefert im Bleioxyd das Material, um mit der Salpetersäure Bleinitrat zu bilden. Das Bleihyperoxyd bleibt hierbei unverändert. Einen Überschuß von Salpetersäure hat man zu vermeiden, denn ein solcher wirkt nicht nur ungünstig auf die Bindemittel ein, sondern macht auch den Phosphor unwirksam, infolge von Oxydation zu Phosphorsäure.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1903, S. 1130.
[2]) D.R.P. Nr. 157 424.
[3]) D.R.P. Nr. 153 188.
[4]) Siehe Bujard, Leitfaden der Pyrotechnik, 1899, S. 88.

Einen Überschuß an Salpetersäure erkennt man am Dünnflüssigwerden der Masse. Bei richtiger Säuremenge ist das Produkt steif, salbenartig. Die technische Bezeichnung für die Salpetersäurebehandlung der Mennige ist „Abbrennen". Schlecht abgebrannte „Masse" enthält zu viel Bleinitrat; letzteres schwitzt dann an dem Zündholzkopfe aus und verursacht eine schlechte Zündfähigkeit und ein unschönes Aussehen der Zündholzköpfe. Das Produkt muß außerdem frei von Bleichlorid und Bleisulfat sein, was bei Verwendung reiner Mennige und reiner Salpetersäure auch der Fall ist.

3. Bleisuperoxyd wird durch Behandlung von Mennige mit reiner, von Salzsäure und Schwefelsäure freier Salpetersäure und Auslaugen des dabei entstehenden Bleinitrates mit Wasser erhalten. Feststellung des Prozentgehaltes an Bleisuperoxyd nach der Methode Ebell [1]). 0,5 g Bleisuperoxyd werden in einem Kölbchen mit Wasser übergossen und gut aufgeschlämmt. Alsdann fügt man konzentrierte Salzsäure in größerem Überschuß hinzu und schließt den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, dessen Röhre in einen vorgelegten, mit Jodkaliumlösung gefüllten Varrentrappschen Kugelapparat mündet. Hierauf erwärmt man mäßig bei gutem Umschwenken. Das Bleisuperoxyd löst sich zu Tetrachlorid ($PbCl_4$), von welchem nur geringe Spuren in die Jodkaliumlösung gelangen. In das in kaltem Wasser gekühlte Kölbchen läßt man nun rückwärts aus der Vorlage die Jodkaliumlösung fließen. Es scheidet sich Jod ab, und dieses läßt sich, nachdem man die Flüssigkeit auf etwa 300 ccm im Becherglas verdünnt hat, mit Natriumthiosulfat direkt titrieren: 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat entspricht 0,01196 g PbO_2. Oder man läßt mit Salpetersäure angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd auf das Bleisuperoxyd einwirken, wobei folgende Zersetzung eintritt:

$$H_2O_2 + PbO_2 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O + O_2.$$

Das nicht zersetzte Wasserstoffsuperoxyd wird mit Kaliumpermanganat zurückgemessen.

4. Bleinitrat. Salpetersaures Bleioxyd erhält man in den Zündholzfabriken am einfachsten durch Auskrystallisieren der bei der Darstellung von Bleisuperoxyd aus der Mennige erhaltenen Waschlauge.

5. Mangansuperoxyd (Braunstein). Prüfung siehe Bd. I, S. 484 u. S. 567. Für die Zündwarenfabrikation wird Wert auf reine hochprozentige Qualität und feinste Mahlung gelegt. Für Phosphorzündmassen wird Braunstein fast gar nicht mehr verwendet, dagegen für Sicherheitszündmassen und überall entzündliche Zündmassen sowie hin und wieder für die Reibfläche der Schachteln.

6. Kaliumchlorat. Chlorsaures Kali wird nach Bd. I, S. 605 geprüft. Von allen in der Zündwarenfabrikation verwendeten Stoffen das kräftigste Oxydationsmittel. Sein Ersatz durch Natriumchlorat für die Zündwarenfabrikation ist nicht zu empfehlen.

---

[1]) Rep. anal. Chem. 1886, 141.

7. Kaliumnitrat. Es soll nur chemisch reiner Salpeter verwendet werden. Näheres und die Prüfung siehe Bd. I, S. 374 u. f.

c) Die Reibung vermehrende Stoffe.

1. Glaspulver, 2. Bimsstein, 3. Sand, 4. Kreide, 5. Kieselgur, 6. Quarzmehl dienen einerseits zur Erhöhung der Reibung, dann aber auch zur Verlangsamung der Explosion beim Entzünden der Zündköpfe, damit die Flamme Zeit hat, sich auf die Verbrennung übertragende Stoffe, Schwefel, Paraffin usw., weiter zu entwickeln.

Diese Stoffe sind überall in der nötigen Reinheit zu haben. Kieselgur enthält 80—92 Proz. Kieselsäure neben alkal. Erden und Eisen.

Quarzmehl ist nahezu reine Kieselsäure (Kieselerde).

d) Die Bindemittel.

1. Leim. Siehe S. 203.

2. Die Gummisorten. In der Zündwarenfabrikation verwendet man das arabische, Senegal- und Tragantgummi. Arabisches Gummi bildet unregelmäßige, linsen- bis walnußgroße, durchsichtige, glänzende und spröde, leicht zu pulverisierende, luftbeständige Stücke von weißer, weingelber bis brauner Farbe. Es gibt mit kaltem Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwach sauer reagierende Flüssigkeit.

Es ist seines hohen Preises wegen vielen Fälschungen, meist durch unlösliches Kirschharz, Dextrin usw., ausgesetzt und, um zu einzelnen Zwecken wertvoller zu erscheinen, mit schwefliger Säure gebleicht. Solches Gummi ist zur Herstellung der Zündmassen unbrauchbar.

Das Senegalgummi bildet größere, durchsichtigere, runde, farblose bis schwach gelbliche, an der Oberfläche oft weißliche Stücke, zeigt seltener Risse, die es bis in sein Inneres zerklüften, als das arabische und hat im Innern häufig tränenartige, große Lufthöhlen; es ist außen rauh und wenig glänzend, auf dem Bruche großmuschelig und einen starken Glanz zeigend. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, zylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet jedoch auch rundliche verschieden große Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem größeren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Sie sind also gewissermaßen maulbeerförmig. Im ganzen Zustande genügt schon die Beobachtung dieser angegebenen äußeren Eigenschaften, um arabisches und Senegalgummi voneinander zu unterscheiden. Auch die Anwesenheit anderer einheimischer Gummiarten erkennt man nach Liebermann [1]) in diesem Falle an ihren von den obigen abweichenden Formen.

Außer durch sein äußeres Ansehen läßt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, daß seine

---

[1]) Chem.-Ztg. 14. 665; 1890.

Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird. Es ist ferner schwerer in Wasser löslich, seine wässerige Lösung ist dabei mehr schleimig und gallertartig. Eine damit bereitete Zündmasse besitzt unter Umständen wenig Bindekraft.

3. Tragant kommt in vielen Sorten im Handel vor. Es ist geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe, so daß es sich nur schwer pulvern läßt. Nur ein geringer Teil löst sich in Wasser, es quillt größtenteils darin nur zu einem nicht klebrigen, aber dennoch eine gute Bindekraft besitzenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser verteilen läßt. Es wird den Zünd-, zumal den Sicherheitszündmassen hauptsächlich in kleinen Mengen zugesetzt, um die schweren Teile derselben mehr in der Schwebe zu erhalten, und den Leim- oder Gummimassen nach dem Trocknen mehr Härte und dadurch mehr Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse zu verleihen.

Es ist zu empfehlen, das Tragantgummi scharf zu trocknen, wodurch es spröder wird und sich leichter pulverisieren läßt, und es dann grob (wie Suppengerste) mahlen zu lassen. Es quillt dann gleichmäßiger und schneller auf. Mit 50 Teilen Wasser gibt gepulverter Tragant einen trüben Schleim, der durch Natronlauge beim Erwärmen der Mischung im Wasserbad nach kurzer Zeit gelb gefärbt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bleiben sowohl gepulverter Tragant als der daraus bereitete Schleim auf Zusatz von Natronlauge stundenlang vollkommen farblos. Reuter [1]).

4. Stärke. Siehe in Bd. IV.

5. Dextrin. Durch Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren oder durch längeres Erhitzen auf 200—210° C entsteht das Dextrin, das je nach der Darstellung und der Höhe der angewandten Temperatur ein weißes, gelbes bis braunes Pulver bildet, welches in Wasser vollkommen löslich sein soll. Ein Gehalt an Maltose macht das Dextrin für die Zündwarenfabrikation unbrauchbar. Die Maltose macht die Zündmasse hygroskopisch und zuletzt unentzündlich. Weißes Dextrin ist fast unverwendbar und als das geeignetste erscheint das lichtbraune. Dextrin darf nicht hygroskopisch sein, es muß geruchlos, von fadem Geschmack, ein leicht bewegliches Pulver und im Wasser gut löslich sein. Mit Wasser muß es eine farblose, völlig klare, weder sauer noch alkalisch reagierende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, durch Kalkwasser sich nicht trüben, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt werden (lösliches Stärkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf. Beim Erhitzen auf Platinblech muß es ohne Rückstand verbrennen. Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, oxalsaures Ammoniak Kalk, Kalkwasser Oxalsäure, Bleiessig Gummi arabicum oder Pflanzenschleim an. Näheres siehe in Bd. IV.

[1]) Apotheker-Ztg. 1890, 628.

Unterscheidende gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin. Gang nach Liebermann[1]).

1. Äußere Prüfung des nicht künstlich zerkleinerten arabischen Gummis siehe oben.

2. Äußere Prüfung des Senegalgummis siehe oben.

3. In Wasser sind beide Gummiarten vollkommen löslich, es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhnlich rötlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind. Diese Holzpartikelchen finden sich auch in den sehr reinen Gummisorten. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, lösen sich nur teilweise in Wasser. Es bleibt eine gequollene Masse zurück, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion löst.

4. Die wässerige Lösung beider Gummiarten gibt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung bläulichen Niederschlag, doch ist dieser beim arabischen Gummi viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der im Reagenzglas befindlichen Flüssigkeit, während der Niederschlag mit Senegalgummi schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit mehr gleichmäßig verteilt bleibt. Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduktion findet auch bei starkem Erhitzen (Kochen) nicht statt.

5. Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol auch bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen lösen, so daß dunkelblaue, klare Flüssigkeiten entstehen. Beim Kochen findet nach einiger Zeit vollständige Reduktion des Kupferoxydes statt.

6. Mit verdünnter Kalilauge in einem Probierrohr längere Zeit erhitzt, werden Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder doch nur schwach gelblich.

7. Gemenge von Gummi arabicum und Senegalgummi verhalten sich gegen Kalilauge und Kupfervitriollösung wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kalilauge (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arabicum-Lösung, d. h. die Flüssigkeit wird bernsteingelb.

8. Lösungen von Gemengen, bestehend aus Gummi arabicum und Dextrin, verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Niederschlages betreffend, wie Gummi arabicum-Lösungen. Beim längeren Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinmenge nicht zu gering war, Reduktion statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin.

9. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduktion ausbleiben. In solchen Fällen muß der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach vorhergegangenem mäßigen Erwärmen der Flüssigkeit abfiltriert werden. Das nun von Gummi befreite, aber

[1]) Chem.-Ztg. 14, 665; 1890.

immer etwas milchig trübe Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von rotem Kupferoxydul (oder gelbem Hydrat) zeigt Dextrin an.

10. In gleicher Weise muß die Trennung vorgenommen werden, wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt. Der Kupferniederschlag, welcher die Gummisäuren enthält, wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit einem großen Überschusse von Alkohol gefällt. Man läßt ½—1 Tag absetzen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht die am Boden des Gefäßes befindliche durchscheinende Gummischeibe mit Alkohol, läßt die zurückbleibenden kleinen Alkoholmengen verdunsten oder löst gleich in heißem Wasser und prüft nun diese wässerige Lösung auf arabisches resp. Senegalgummi nach Punkt 4, 6 und 7.

Die Untersuchung von arabischem Gummi kann somit nach folgendem Schema vorgenommen werden.

Aussehen des Gummis nach Punkt 1 und 2, wenn die Substanz nicht zerstoßen ist.

Lösung der pulverisierten Substanz in lauwarmem Wasser. Beobachtungen nach Punkt 3. Löst sich die Substanz nur teilweise, unter Zurücklassung einer gequollenen gallertartigen Masse, so hat man es mit Kirschgummi oder dergl. („Gummi nostras") oder einem Gemenge zu tun, welches solches enthält. Hat sich die Substanz bis auf eine Trübung und einige Holzpartikelchen gelöst, so versetzt man die wässerige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach und filtriert. Das Filtrat, welches Dextrin enthalten kann, wird nach Punkt 9 geprüft, der Niederschlag dagegen wird nach Punkt 10 behandelt. Wird die wässerige Lösung der nach der dort angegebenen Methode dargestellten Gummisäuren mit einem Überschusse von Kalilauge und etwas Kupfervitriol versetzt, so entsteht entweder ein Niederschlag, welcher sich zusammenballt und in die Höhe steigt, oder einer, welcher mehr gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt bleibt.

Niederschlag zusammengeballt: Arabisches Gummi. (Die wässerige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.)

Niederschlag ballt sich nicht: Senegalgummi oder Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi.

Man kocht die wässerige Lösung mit Kalilauge. Bernsteingelbe Farbe: Gemenge von arabischem und Senegalgummi. — Färbt sich nicht oder nur schwach gelblich: Senegalgummi.

Prüfung auf Ersatzgummi nach Jaksch [1]). Man übergieße das verdächtige Gummi mit der 10 fachen Menge heißen Wassers und lasse unter öfterem Umrühren 3—4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandteile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Prozedur wird binnen einer Stunde noch

---

[1]) **Jaksch**, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 78; **1891**.

zweimal wiederholt Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Teile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise läßt sich noch ein Zusatz von 5 Proz. genau erkennen.

e) Die Farbstoffe.

Als solche finden Mennige, Braunstein, Ocker, Umbra, Smalte, Ultramarin, Teerfarbstoffe verschiedener Art Verwendung.

IV. Die Materialien für die Reibfläche

sind dieselben wie für die Zündmassen. Braunstein, Schwefelantimon, Antimontrisulfid, Kohlenpulver, amorpher Phosphor, Kaliumchlorat, Glaspulver usw. als **Reibmittel**, Kreide usw. als **Füllmittel**, Umbra und dergl. als Farbstoff, Leim, Gelatine, Dextrin usw. als Bindemittel, siehe dies bei III d—e.

V. Die Zündmassen.

Näheres über die Zündmassen siehe in Muspratts Techn. Chem. 10, 707; 1907. Die weißphosphorhaltigen Zündmassen kommen für eine Anzahl Staaten (Deutsches Reich, Frankreich, Schweiz) nicht mehr in Betracht, diesbezügliche Rezepte und Vorschriften haben somit für diese nur noch historischen Wert. Das Reichsgesetz, welches die Verwendung des weißen Phosphors zur Fabrikation von Zündwaren verbietet, trat am 1. Januar 1907 in Kraft. Als Beispiel für die Zusammensetzung von Zündmassen seien angeführt:

1. Zündmassen für überall (d. h. an jeder Reibfläche) entzündliche Streichhölzer [1]).

Hierher gehören die phosphorfreien Zündhölzer und diejenigen, welche amorphen Phosphor oder eine Phosphorschwefelverbindung enthalten. Die Bestrebungen, den Phosphor auszuschalten und auch besondere Reibflächen zu vermeiden, reichen schon eine Reihe von Jahren zurück. Für diese Zündmassen ohne weißen Phosphor benutzt man amorphen Phosphor, Schwefel, gemischt mit amorphem Phosphor, Phosphorsesquisulfid, Schwefelantimon, Rhodanmetalle, Cyanmetalle u. a., ferner als leicht brennbare Stoffe Kohle, fettsaure Salze (stearinsaure Salze), Kohlenstoffverbindungen wie Naphtalin, Phenanthren, aber auch Schellack und Harze. An Sauerstoff abgebenden Mitteln probierte man außer den schon genannten übermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) und Nitrokörper wie Nitrocellulose (Schieß-

[1]) Siehe Muspratt, 10, 715.

baumwolle und Collodiumwolle), aromatische Nitrokörper wie Trinitrophenol (Pikrinsäure) und Pikrate (pikrinsaure Salze). Die letztgenannten Stoffe sind Sprengstoffe. Näheres über ihre Eigenschaften siehe S. 135. Um sowohl eine Verlangsamung der Verbrennung als auch eine vollkommene Zündung der Masse herbeizuführen, ist ein Zusatz von Metallcyandoppelverbindungen (z. B. Berliner Blau, Turnbulls Blau oder gar gebrauchter Gasreinigungsmasse [1]), welche sehr viel freien Schwefel, Rhodan- und von oben genannten Metallcyandoppelverbindungen enthält) gemacht worden.

Professor Rossel in Bern gibt z. B. zwei Rezepte an: I. 10 Gewichtsteile Kaliumchlorat, 7 Gewichtsteile chemisch reines und frisch gefälltes Bleithiosulfat, 2,5—2,9 Gewichtsteile Antimontrisulfid, 0,25 Gewichtsteile Gelatine. II. 300 Gewichtsteile Glaspulver, 120 Gewichtsteile Braunstein, 160 Gewichtsteile Kaliumbichromat und 90 Gewichtsteile Schwefelblüten werden in Wasser verrührt und fein gemahlen. Andererseits wird aus 300 Gewichtsteilen Gummi arabicum und 210 Gewichtsteilen Leim und Wasser die Bindemittellösung hergestellt, in diese das fein gepulverte und gesiebte Kaliumchlorat (1800 Gewichtsteile, eingerührt; hierauf folgen nacheinander, alles gut vermahlen: 600 Gewichtsteile Bleithiosulfat, 450 Gewichtsteile Mennige und 25 Gewichtsteile Baryumthiosulfat. Ferner gab Rossel auch eine Vorschrift zu einer Zündmasse mit rotem Phosphor: 450 Gewichtsteile Kaliumchlorat, 100 Gewichtsteile Kaliumbichromat, 75 Gewichtsteile Glaspulver, 60 Gewichtsteile Schwefel (gewaschene Schwefelblüten oder gestoßener Stangenschwefel), 25 Gewichtsteile Caput Mortuum (Eisenoxyd), 7—8 Gewichtsteile roten (amorphen. Phosphors), 110 Gewichtsteile arabischen Gummis und 30 Gewichtsteile Tragant.

Neuere Zündmassen: Craveri hält die Persulfocyansäure für ein Ersatzmittel. Dieser Körper soll gegen Schlag und Reibung unempfindlich, ungiftig und von jedem Gesichtspunkte aus auch in der Verarbeitung zu Zündmassen unschädlich und auch billiger sein wie Phosphor.

Die Zündmasse von Bopy Gallay & Co. in Nyon enthält nach dem D.R.P. Nr. 106734 f die unschädlichen Salze der unterphosphorigen Säure, insbesondere unterphosphorigsauren Kalk an Stelle des gewöhnlichen oder amorphen Phosphors. Diese unterphosphorigsauren Salze des Calciums, Baryums oder Strontiums sind für sich allein erst bei höherer Temperatur entzündlich, jedoch leicht entzündlich in Gemischen mit Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und anderen oxydierend wirkenden Salzen. Die Vorschrift lautet: 210 g Leim, 30 g Tragantgummi werden 12 Stunden in kaltem Wasser aufgeweicht, dann erwärmt und gekocht. Dann fügt man hinzu 25 g Terpentin, 1 kg Kaliumchlorat, 200 g Schwefel, 150—200 g unterphosphorigsaures Salz (Calcium-, Baryum- oder Strontiumsalz), 5—10 g Kaliumbichromat, 125—150 g Baryumchromat, 200—250 g Glaspulver und 10 g Farbe. Eine andere

---

[1]) Muspratt, 5, 486, alte Ausgabe.

Masse wird durch Beimischung von 150 g Naphtolgelb zu diesen Bestandteilen erhalten, eine weitere durch Beimischung von 100 g Pikrinsäure statt des Naphtolgelbs.

Über die sog. Reichsmasse, die Schwieningsche Masse, siehe S. 162.

Ältere Vorschriften zeigen, daß man Phosphorschwefelverbindungen schon früher als Ersatzmittel heranziehen wollte, doch fanden diese flüssigen Phosphorsulfide nur beschränkte Anwendung, wegen ihrer zu leichten Entzündlichkeit. Schon vor Sévène und Cahen (vergl. S. 162) schlug Rals (D.R.P. Nr. 89700) vor, roten Phosphor mit Schwefel zusammen zu schmelzen, allein dem Phosphorsesquisulfid kam dieses Zündmittel nicht gleich. Das Sévène-Cahensche Verfahren ist von der französischen Regierung eingeführt, das Publikum soll die Einführung dieses Phosphorersatzmittels beim Gebrauch der „S.- und C.-Hölzer", wie sie genannt werden, gar nicht gemerkt haben, allerdings soll das französische Publikum durch die Qualität der vorher fabrizierten Weißphosphorhölzer nicht verwöhnt gewesen sein.

Die Zusammensetzung der „S.- und C.-Zündmasse" wechselt, je nachdem geschwefelte oder paraffinierte Hölzchen oder Wachsstreich-Kerzchen verwendet werden. Die gebräuchliche Zusammensetzung ist folgende: 6 Gewichtsteile Phosphorsesquisulfid, 24 Gewichtsteile Kaliumchlorat, 6 Gewichtsteile Zinkweiß, 6 Gewichtsteile roten Ockers, 6 Gewichtsteile Glaspulver, 6 Gewichtsteile Leim und 34 Gewichtsteile Wasser. Man hat es in der Hand, diese Zündhölzchen mehr oder weniger empfindlich anzufertigen. Die mechanische Ausführung der Fabrikation ist im wesentlichen die gleiche wie bei den Phosphorhölzchen. Bezüglich Gefahren, welche diese Zündhölzer bieten, könnte die bei feuchtem Lagern mögliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff aus dem Phosphorsesquisulfid in Betracht kommen.

Die meisten für den Weißphosphor probierten Ersatzmittel sind zu teuer, teils zu schwer entzündlich, teils zu wenig beständig, teils nur für paraffinierte Zündhölzchen zu gebrauchen. Die chemische Fabrik Griesheim-Elektron bringt unter dem Namen „Sulfophosphit" ein Produkt in den Handel, das geeignetster Ersatz für weißen Phosphor sein soll. Mit diesem Körper, der aus Zink, Phosphor und Schwefel besteht, lassen sich paraffinierte und geschwefelte Hölzer herstellen, und zwar mit einem beliebigen Grade der Entzündlichkeit. Die Herstellung der Tunkmasse ist gefahrlos, da das Sulfophosphit nicht mit dem chlorsauren Kali zusammen vermahlen werden muß. Der Körper leidet durch atmosphärische Einflüsse nicht mehr wie roter Phosphor und ist insbesondere ganz bedeutend beständiger wie Phosphorsesquisulfid. Der Preis des Sulfophosphites ist ein niedriger, so daß mit diesem Produkt ein für die Bedürfnisse geeigneter Ersatz des Weißphosphors, soweit ein solcher möglich ist, gefunden sein dürfte [1]).

---

[1]) Allgem. Chem. Ztg. 1906. S. 207.

Der Grundkörper einer weiteren Tunkmasse von Dr. Gauß ist ein Gemenge von Sulfocuprobaryumpolythionat (D.R.P. Nr. 157 424) und Kaliumchlorat. Dadurch, daß das Polythionat mit der Füllmasse gemischt dargestellt wird, soll man ein leicht pulverisierbares lockeres Produkt erhalten, das sich sehr gut auf Tunke verarbeiten läßt. Der Zündsatz wird mit Brillantrot gefärbt. Die Masse soll verhältnismäßig unempfindlich gegen Erwärmen und lange Zeit haltbar sein. Die getunkten Hölzer werden in der üblichen Weise mit Spiritus- oder Wasserlack lackiert. Die neue Zündmasse soll an leichter Entzündbarkeit die Schwieningsche Masse übertreffen.

2. Sicherheitszündmassen für Zündhölzer, die einer besonderen Reibfläche zur Zündung bedürfen (sog. schwedische Zündhölzer).

Braune Sicherheitszündmasse (Kellner): 150 Gewichtsteile Senegalgummi löst man in 200 Gewichtsteilen Wasser, weicht gleichzeitig 20 g Tragantpulver in 300 Gewichtsteilen Wasser auf (24 Stunden digerieren unter öfterem Umrühren), vereinigt beide Lösungen, kocht sie auf und gibt in diese Lösung 100 Gewichtsteile gepulvertes und gesiebtes Kaliumchlorat.

Zu dieser Mischung bringt man ein mit Hilfe von Sieb- oder Mischmaschinen hergestelltes, fein gepulvertes inniges Gemenge von 125 Gewichtsteilen Kaliumbichromat, 30 Gewichtsteilen Schwefel (gepulverter Stangenschwefel oder gewaschene Schwefelblüten), 33 Gewichtsteilen Antimontrisulfid (Schwefelantimon), 50 Gewichtsteilen pulverisiertem Kolophonium, 200 Gewichtsteilen Mennige oder Bleisuperoxyd, 100 Gewichtsteilen Umbra oder Terra di Siena, 100 Gewichtsteilen Glaspulver (oder Bimssteinpulver), dem man schließlich noch 150 Gewichtsteile heißen Wassers nachgegossen hat.

Hierzu als Reibflächenmasse für die Schachteln: 400 Gewichtsteile Dextrin weicht man in 400 Gewichtsteilen Wasser ein, kocht die Masse auf, läßt sie erkalten und rührt in dieselbe einen dünnen Brei von amorphem (roten) Phosphor ein, welchen man durch Anrühren von 1000 Gewichtsteilen amorphem Phosphor mit 2000 Gewichtsteilen Wasser, Absetzenlassen und Weggießen des überstehenden Wassers sich hergestellt hat. In die Masse werden dann noch 200 Gewichtsteile geschlämmte Kreide (die Masse bläht sich infolge Kohlensäureentwickelung auf), dann 300 Gewichtsteile Umbra und 1000 Gewichtsteile feinstes gepulvertes Schwefelantimon eingerührt und das Gemisch durch eine Mühle getrieben.

Professor Dr. Rossel in Bern stellte aus Anlaß des schweizerischen Phosphorverbotes folgende Sicherheitsmasse her: 10 Gewichtsteile arabischen Gummis, 300 Gewichtsteile Tragant, 53,8 Gewichtsteile Kaliumchlorat, 6 Gewichtsteile Caput Mortuum, 12 Gewichtsteile Glaspulver, 5 Gewichtsteile Kaliumbichromat, 3 Gewichtsteile Schwefel, 1,2 Gewichtsteile Kreide oder Kolophonium, 6 Gewichtsteile Braun-

stein. Anstreichmasse hierzu: 5 Teile Schwefelantimon, 3 Teile amorphen Phosphors, 1½ Teile Braunstein, 4 Teile Leim [1]).

Eine Reibfläche für Zündholzschachteln, an der alle Sicherheitszündhölzer sich entzünden lassen, und die phosphorfrei ist, empfiehlt Craveri (D.R.P. Nr. 114 279): 2 Teile einer Rhodanverbindung, 1 Teil Persulfocyansäure, 0,5 Teile Kaliumxanthogenat, 4 Teile Schwefelantimon und als Bindemittel 1 Teil Gelatine. Ausführliches siehe Muspratts, Techn. Chem., Bd. X.

VI. Chemische Untersuchung der Zündmassen.

Die Untersuchung hat nach den Regeln der chemischen Analyse zu geschehen.

Die Mischung der Zündmasse muß, unter der Lupe betrachtet, möglichst homogen sein, insbesondere darf sich der Phosphor nicht in einzelnen Körnchen bemerkbar machen.

Zur Auffindung der einzelnen Bestandteile der Zündmassen hat Bolley [2]) folgende Methode empfohlen: Nach dem Einweichen der Hölzchen in Wasser von höchstens 20° C in einer Porzellanschale, entfernt man mechanisch die aufgequollenen oder gut durchfeuchteten Klümpchen der Masse, zerdrückt sie, digeriert unter öfterem Umrühren (bei Abwesenheit von Phosphor kann man kochen) und filtriert.

1. Das Filtrat, welches chlorsaures Kali, salpetersaures Kali und salpetersaures Bleioxyd, anderweitige wasserlösliche chemische Körper, chromsaures Kali, Blutlaugensalz, Gummi, Leim und Dextrin enthalten kann und alle sonstigen in Wasser löslichen Bestandteile enthalten wird, wird in mehrere Portionen geteilt; eine derselben dient zur Prüfung auf Blei, eine andere zur Prüfung auf Chlorat. Bei Anwesenheit von Salpeter reagiert der durch Eindampfen einer anderen Probe der Flüssigkeit erhaltene und geglühte Rückstand nach dem Anfeuchten alkalisch. Blutlaugensalz kann mittels Eisenoxydsalzlösung nachgewiesen werden. Zur Auffindung von Leim, Gummi dampft man eine nicht zu geringe Menge obigen Filtrats mit Ätznatron zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Glasröhrchen, wobei die entweichenden Dämpfe Ammoniakgeruch und mit Salzsäure Nebel zeigen, auch Curcumapapier bräunen, wenn Leim oder Eiweiß vorhanden. Gummi, Leim scheiden sich auf Alkoholzusatz als weißliche Niederschläge ab. War Stärkegummi in der Lösung, so färbt dasselbe eine hinzugefügter Tropfen Jodlösung blaß rötlichblau.

2. Der Rückstand vom Filter wird mit starkem Alkohol digeriert, um Stearinsäure, Paraffin und Harze auszuziehen. Wachs erfordert ein Kochen mit Alkohol, welches aber nicht zulässig ist, wenn Phosphor anwesend. Das alkoholische Filtrat gibt beim Eindampfen eine Masse,

---

[1]) Chem.-techn. Repertorium, Jacobsen, 1, 150; 1881.
[2]) Siehe Zündmittel in Muspratts Techn. Chemie Bd. X.

aus deren Konsistenz, Schmelzbarkeit usw. (Löslichkeit in Äther, fraktionierte Krystallisation und Schmelzpunktbestimmung) Schlüsse auf die Natur des Rückstandes gezogen werden können. Ein Phosphorgehalt in dem Rückstande läßt sich vor der Digestion mit Alkohol durch Behandlung mit Salpetersäure in Phosphorsäure überführen und diese durch die bekannten Reagenzien erkennen. Auch leuchten phosphorhaltige Hölzchen im Dunkeln und geben befeuchtet den charakteristischen Phosphorgeruch.

3. Wird der ursprüngliche Rückstand, welcher beim Behandeln der Masse mit Wasser blieb, mit Salzsäure erhitzt, so entwickeln Bleisuperoxyd, Mennige und Braunstein Chlor, unterschweflige Salze geben Geruch nach schwefliger Säure, und die Lösung kann Reaktionen auf Blei, Mangan, Eisen und Antimon zeigen. Die Anwesenheit von Bleisuperoxyd und Mennige gibt sich aus der Farbe der Zündköpfchen zu erkennen. Ocker bleibt teilweise, Smalte ganz ungelöst, und beide sind vor dem Lötrohr zu erkennen, während Ultramarin von Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Ungelöst in Salzsäure bleiben noch Kohle, Sand und Glaspulver, mit der Lupe zu erkennen, und Schwefel, welcher sich durch seine Farbe oder seinen Geruch beim Verbrennen kennzeichnet, und der auch mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden kann.

In der älteren Literatur findet man über Zündholzuntersuchungen wenig, insbesondere auch hinsichtlich ihrer Prüfung auf Entzündlichkeit, Hygroskopizität usw., es genügte das Verhalten der Zündhölzer beim praktischen Gebrauch; in der neuen Literatur finden sich ebenfalls nur wenige Angaben. Werden jetzt durch die Phosphorverbote die Zündhölzer mit weißem Phosphor in einer Reihe von Staaten ausgeschaltet sein, so tauchen neue Zündmassen auf, und ihre chemische und physikalische Untersuchung wird erforderlich werden, was zu weiteren Arbeiten auf diesem Spezialgebiet Anlaß geben wird. Die spärlichen Veröffentlichungen finden sich zerstreut; erwähnt seien die Arbeiten von Wiederhold [1]), von H. Schwarze [2]) und von B. Schulze, letztere handelt von der Entzündlichkeit, vom Nachglimmen und dergl., sowie von der Brauchbarkeit einzelner Sorten [3]). Eine Arbeit Th. Schlösings beschäftigt sich mit den bei Verbrennung von rotem Phosphor, Schwefelverbindungen des Antimons und Blei enthaltenden Massen auftretenden Rauchgasen. Die neueste Arbeit ist von Karl Fischer [4]).

In einschlägigen Werken der Chemie fand sich der oben beschriebene Gang [5]).

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **161**, 221, 268; **163**, 203, 296.

[2]) Ebend. **219**, 243; 1876.

[3]) Ebend. **283**, 274; 1892.

[4]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **19**, 305.

[5]) Im alten Muspratt, S. 1880, in Bolley, Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen, 1889, und im „Post", Chem.-techn. Analyse, 1890/91.

Prüfung auf Phosphor.

Vergiftungen mit Phosphor aus Zündholzköpfchen kommen vor; zumeist wird es sich aber um freiwilliges Einnehmen von Phosphor handeln. Eigentliche Vergiftungen dürften doch seltener sein. Menschen mit gesunden Sinnen bzw. normalem Gaumen werden mit Zündholzköpfchen versetzte Speisen nicht leicht aufnehmen, daher bleibt es auch meist nur beim Vergiftungsversuch, mit dem sich heutzutage die Gerichte zu beschäftigen haben.

Der Nachweis des Phosphors wird sehr durch seine Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, erleichtert. Ist jedoch wenig Phosphor mit großen Mengen anderer Stoffe gemengt, z. B. bei versuchten oder ausgeführten Phosphorvergiftungen im Speisebrei, Mageninhalt und dergl., so kann das Leuchten selbst beim Reiben der Stoffe verhindert sein. Zunächst prüft man, ob die Stoffe nach Phosphorwasserstoff oder Ozon riechen, was freier Phosphor veranlassen würde. Ferner hängt man über die Stoffe einen mit Silberlösung und einen mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifen auf und sieht nach einiger Zeit nach, ob sie verändert sind. Anwesender Phosphor verdampft, erzeugt schwarzes Phosphorsilber und färbt den Silbersalzpapierstreifen schwarz, vorausgesetzt, daß es Schwefelwasserstoff nicht getan hat, welcher auch den Bleisalzpapierstreifen durch Schwefelbleibildung geschwärzt haben würde; sind daher beide Papierstreifen geschwärzt, so ist die Gegenwart von Phosphor nicht bewiesen, sondern nur dann, wenn der Silberstreifen allein geschwärzt ist. Dann sucht man durch Schlämmen der Stoffe mit Wasser etwa vorhandene Phosphorstückchen in der Spitze eines Trichters anzusammeln, und gelingt es, so löst man sie in Salpetersäure und weist in der Lösung die gebildete Phosphorsäure nach. Am sichersten ist es aber, die Stoffe in folgender Weise auf Phosphor zu prüfen:

Man destilliert sie nach Mitscherlich mit wenig Schwefelsäure angesäuert aus einem Kolben mit Steigrohr und aufrecht stehendem Liebigschen Kühler und untergestelltem Erlenmeyerkölbchen oder Becherglas unter Einleitung von Wasserdampf. Ist Phosphor zugegen, so geht beim Erwärmen des Kolbens mit dem Wasserdampf auch Phosphordampf in das Kühlrohr über, und man sieht da, wo die Dämpfe in den oben erweiterten Teil des Kühlers eintreten, im Dunkeln einen leuchtenden Ring, der sich auf und ab bewegt und längere Zeit sichtbar ist, selbst wenn der Phosphorgehalt der Stoffe nur 0,00001 Teil beträgt. In dem Destillate lassen sich häufig Phosphorkügelchen erkennen und phosphorige Säure nachweisen. Beide, Phosphorkügelchen und Lösung von phosphoriger Säure, werden gesondert mit starkem Chlorwasser zu Phosphorsäure oxydiert, die durch schwefelsaures Magnesium, Ammoniak und Chlorammonium als phosphorsaures Ammonium-Magnesium nachgewiesen wird. Man hat bei Anwendung dieses Verfahrens darauf Rücksicht zu nehmen, daß in der Mischung enthaltener Weingeist oder Äther das Leuchten der Dämpfe verzögert, Terpentinöl

und andere flüchtige Öle es oft ganz verhindern; ferner, daß roter Phosphor keinen leuchtenden Dampf gibt, wohl aber mit Schwefel gemengter Phosphor, wie er sich am Zündhölzchen befindet. Das Leuchten des Phosphors wird, nach Polstorff und Mensching [1]), gleichfalls verhindert durch Anwesenheit von Quecksilbersalzen. Auch bei sehr lange fortgesetztem Destillieren wird man nicht allen Phosphor erhalten; nach O. Schifferdecker kann man auf jedes Milligramm Phosphor im Destillate etwa 1,5—2 mg Phosphor in der ursprünglichen Substanz rechnen.

Bei der Prüfung von Zündholzmassen stellen sich dem Phosphornachweis bei Vorhandensein von Kaliumchlorat in der zu untersuchenden Masse Schwierigkeiten entgegen. Dem Studium dieser Frage ist Karl Fischer [2]) näher getreten. Um festzustellen, in welchem Maße die Gegenwart von chlorsaurem Kalium den Nachweis des Phosphors nach der Methode von Mitscherlich zu verhindern vermag, wurden geringe Mengen weißen Phosphors mit wechselnden Mengen chlorsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure destilliert. Hierbei wurde gefunden, daß das Leuchten des Phosphors sofort aufhörte, sobald durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium Chlorverbindungen in Freiheit gesetzt wurden. In solchen Fällen trat bei Beginn der Destillation oft ein sehr schwaches Leuchten ein, dessen Dauer auf wenige Sekunden beschränkt war, so daß es nur bei aufmerksamer Beobachtung wahrgenommen werden konnte. So wurde z. B. beim Destillieren von 0,002 g Phosphor mit 50 ccm Wasser und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ein starkes Leuchten beobachtet, welches während der ganzen Dauer der Destillation — ungefähr eine Stunde — sehr deutlich sichtbar war. Wurde jedoch dieselbe Menge Phosphor, Wasser und verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von 1,0 g chlorsaurem Kali destilliert, so war nur zu Beginn der Destillation ein ganz kurzes, schwaches, höchstens 5 Sekunden andauerndes Leuchten wahrnehmbar. Sowohl im Destillationsrückstande wie im Destillate konnte aber Phosphorsäure deutlich nachgewiesen werden. Aus diesen wie aus zahlreichen anderen Versuchen, bei welchen sowohl die Menge des Phosphors als auch der Schwefelsäure und des chlorsauren Kaliums wechselte, und die alle das gleiche Ergebnis zeigten, geht hervor, daß bei Gegenwart von chlorsaurem Kalium bei der Prüfung nach dem Verfahren von Mitscherlich weißer Phosphor leicht übersehen werden kann. Das Nichtauftreten des Leuchtens hat hier ohne Zweifel darin seinen Grund, daß die aus dem chlorsauren Kalium durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Chlorsäuren den Phosphor, ehe er sich in Substanz verflüssigen kann, zu phosphoriger oder Phosphorsäure oxydieren.

Um die Bildung von Chlorsäuren zu verhindern, dürfte es sich bei der Prüfung der Zündhölzer auf weißen Phosphor nach dem Ver-

---

[1]) Ber. 19, 1763; 1886.

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 19, 307.

fahren von Mitscherlich empfehlen, dieselben vor der Destillation zur Entfernung des chlorsauren Kaliums mehrere Male mit kaltem Wasser auszulaugen. Sollen zugleich in der Zündmasse wasserlösliche Stoffe bestimmt werden, so läßt sich der Nachweis des weißen Phosphors mit dieser Bestimmung vereinigen. Das Auslaugen mit Wasser, welches immerhin etwas zeitraubend ist, läßt sich jedoch dadurch umgehen, daß man zum Ansäuern nicht Schwefelsäure, sondern Weinsäure verwendet, die Gegenwart von chlorsaurem Kalium wirkt dann, wie durch verschiedene Versuche festgestellt wurde, auf den Nachweis des Phosphors nicht störend ein.

Auch nach einem von Dusart [1]) und Blondlot [2]) angegebenen Verfahren wird Phosphor nachgewiesen, welches sich darauf gründet, daß beim Zusammentreffen von wenig Phosphor, auch phosphoriger Säure und Phosphorsilber, mit Wasserstoff im Momente seiner Entstehung Phosphorwasserstoffgas entsteht, infolgedessen in der Flamme des entzündeten Wasserstoffgases ein prächtig grüner Kegel auftritt, auch die ganze Flamme smaragdgrün wird, sobald ein Porzellanschälchen hineingehalten wird. Dabei muß notwendig das phosphorwasserstoffhaltige Wasserstoffgas frei von Schwefelwasserstoffgas sein und zu dessen Entfernung vor dem Entzünden durch ein Rohr geleitet werden, in dem sich mit Kalilauge getränkte Bimssteinstückchen befinden; sonst wird seine Flamme blau erscheinen; ferner muß es aus einer unterhalb abgekühlten Platinspitze ausströmen, denn eine Glasspitze färbt die Flamme wegen des Natriumgehaltes im Glase gelb. Es dürfen auch nicht die phosphorhaltigen Stoffe direkt in die Wasserstoff entwickelnde Mischung gebracht werden, da sie leicht die grüne Färbung der Flamme verhindern. Dagegen werden nach Mitscherlichs Verfahren gewonnene phosphorige Säure oder Phosphorkügelchen direkt in eine passende Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure gebracht, oder auch Phosphorsilber, das man durch Erhitzen der angesäuerten phosphorhaltigen Stoffe im Kohlensäurestrom und Einleiten der Dämpfe in eine Lösung von salpetersaurem Silber als schwarzes Pulver gewinnt. Die grüne Flamme erscheint beim geringsten Phosphorgehalt und gibt nach Christofle und Beilstein ein Spektrum mit drei grünen Linien, von denen die beiden stärksten im Grün, die schwächere im Gelb liegen. Das Dusartsche Verfahren wurde von Dalmon abgeändert, indem er das Wasserstoffgas durch die phosphorhaltigen organischen Massen streichen läßt und es an einer rechtwinkelig gebogenen ausgezogenen Glasröhre entzündet. Schiebt man über die Flamme eine hinlänglich lange enge Glasröhre, so zieht sich die Flamme zusammen und erscheint in der Glasröhre ihrer ganzen Ausdehnung nach grün; wird die enge Glasröhre weiter niedergesenkt, so wird die mehr und mehr zusammengedrückte Flamme dunkelblau gefärbt, und zieht man in diesem Moment die Glasröhre langsam zurück, so bildet

[1]) Jahresber. d. Chem. 1856, S. 724.

[2]) Ebend. S. 821; Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 129; 1861.

sich oft ein prachtvoll smaragdgrüner Flammenring, sobald sie die Flamme schneidet; der Flammenring durchläuft die Röhre mit mehr oder weniger Geschwindigkeit. Der bei diesem Verfahren entwickelte phosphorhaltige Wasserstoff phosphoresziert auch unangezündet in einem dunklen Raume, die Anwesenheit von Phosphor ist auch dadurch bewiesen.

Über andere Methoden der Nachweisung von Phosphor in organischen Stoffen vgl. man Nicklès [1]) und Bastelaer [2]).

Über die Zeitdauer, wie lange sich Phosphor in organischer Masse hält und als solcher nachgewiesen werden kann, sind von Medicus [3]) folgende Angaben gemacht: Neumann fand Phosphor in einer Leiche 14 Tage nach der Beerdigung. Dragendorff erwähnt einen Fall, wo es ihm gelang, Phosphor im Coecum einer bereits mehrere Wochen beerdigt gewesenen und wieder exhumierten Leiche nachzuweisen. Fischer und Müller konnten Phosphor als solchen noch in der Leiche eines Meerschweinchens nachweisen, das acht Wochen lang vergraben gewesen war. Andererseits konnte Herapath 23 Tage nach dem Tode keine Spur Phosphor mehr entdecken; Brandes konnte nach drei Wochen in der Leiche eines Kindes keinen Phosphor, wohl aber seine Säuren nachweisen. Medicus konnte mittels des Mitscherlichschen Verfahrens am 23. Tage nach der Vergiftung die Phosphoreszenz eine halbe Stunde lang wahrnehmen. Die abfiltrierte schwefelsaure Lösung wurde mit Zink und Salzsäure behandelt, wobei das entweichende Gas phosphorhaltig war.

Prüfung der Zündholzköpfchen auf weißen Phosphor.

Zu diesem Zwecke werden die Zündholzköpfchen mit angesäuertem Wasser im Mitscherlichschen Apparate direkt, d. h. ohne Einleiten von Wasserdampf, auf dem Drahtnetze destilliert, wobei zu beachten ist, daß bei Gegenwart von Kaliumchlorat und Verwendung von Schwefelsäure das Leuchten nicht eintritt (vgl. S. 176), andererseits aber auch Schwefelphosphor eine Phosphoreszenzreaktion [4]) liefert, die zwar anders ist als bei freiem Phosphor, immerhin aber solchen vortäuschen kann.

Im ersteren Falle muß man entweder die Zündhölzer durch Ausziehen mit kaltem Wasser von den oxydierenden (im Auszuge näher zu bestimmenden) Substanzen befreien oder zum Ansäuern beim Mitscherlichschen Versuche Weinsäure benutzen.

Zum Nachweise weißen Phosphors neben dem die Mitscherlichsche Reaktion vortäuschenden Schwefelphosphor — Phosphorsesquisulfid oder -sulfür, P_4S_3 — dient das

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 71; 1870.
[2]) N. Jahresber. d. Pharm. 40. 24.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 164; 1880.
[4]) J. Mai und F. Schaffer, Ber. 36. 870; 1903.

Verfahren von R. Schenk und E. Scharff[1]).

Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des weißen Phosphors, bei seiner Oxydation zu Phosphortrioxyd die Luft zu ionisieren, d. h. sie für die Elektrizität leitend zu machen. Bei Schwefelphosphorverbindungen, auch wenn sie leuchten, tritt keine Leitfähigkeit ein. Für die Zündholzkontrolle in Ländern mit Weißphosphorverbot ist dieses Verfahren besonders wichtig.

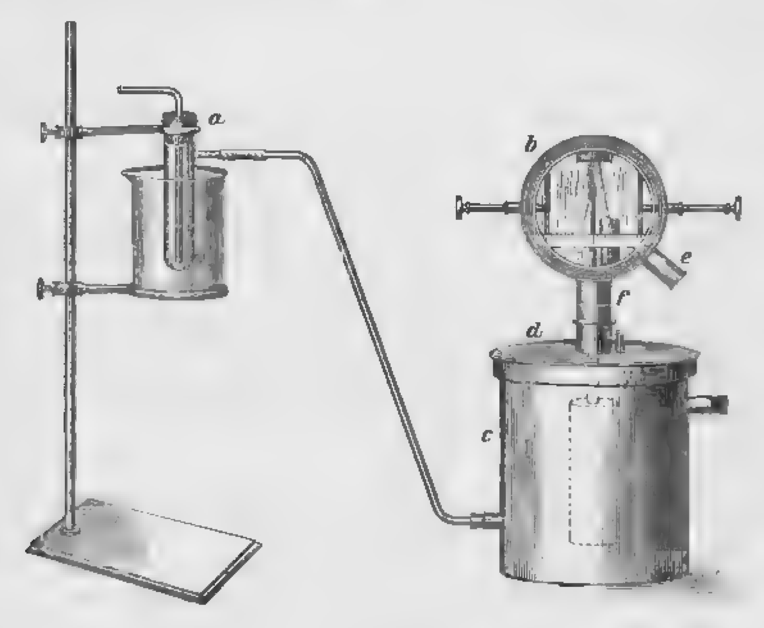


Fig. 16.

Zur Ausführung dient der in Fig. 16 veranschaulichte Apparat[2]), der aus zwei durch eine Glasröhre miteinander verbundenen Teilen: dem Entwicklungsgefäße für die Phosphorluft (*a*) und dem Elektroskop (*b*) besteht. Ersteres ist ein Reagenzrohr mit seitlichem Ansatz und eingeschliffenem Glasstopfen, durch den das rechtwinklig gebogene Luftzuführungsrohr bis fast auf den Boden hinabführt. An den seitlichen Ansatz schließt sich mittels einer Gummiverbindung das Ableitungsrohr, welches die Phosphorluft in das zylindrische Kondensationsgefäß (*c*) einführt, dessen abnehmbarer Deckel (*d*) das Elektroskop (*b*) trägt. Von diesem herab hängt isoliert der zylindrische Zerstreuungskörper in den äußeren Zylinder (*c*) herein.

---

[1]) Ber. **39**, 1522; 1906.

[2]) Vom Mechaniker Rink am physiol. Institute der Universität Marburg zum Preise von 65 M. zu beziehen.

Das Eindringen der Phosphoroxydationsprodukte aus *c* in das Innere des Elektroskopgehäuses *b* wird durch zwei gut isolierende Plättchen, die herausgenommen und gereinigt werden können, und durch die der Träger des Zerstreuungskörpers dicht schließend hindurchführt, verhindert, während Feuchtigkeit durch ein in den Stutzen *e* eingebrachtes Stückchen Natrium ferngehalten werden kann. Durch den Deckel des Zylinders (*c*) führt, isoliert und mit isolierendem Handgriff versehen, eine metallene Sonde, durch welche man dem Zerstreuungskörper (in *c*) mittels einer Zambonischen Säule eine Ladung zuführen kann.

Zu diesem Zwecke schiebt man die Sonde an den Zerstreuungskörper heran, nähert ihr die Zambonische Säule und zieht sie nach erfolgter Ladung — also nachdem die Aluminiumblättchen des Elektroskopes sich voneinander entfernt haben — wieder zurück.

Zur Ausführung des Versuches bringt man etwas von der zu prüfenden Zündmasse, z. B. einige aufgeweichte und mit Zinkoxyd (zur Bindung von Schwefelwasserstoff) verriebene Zündholzköpfchen, in das Reagenzrohr *a*, welches mit Wasser von 50^0 umgeben ist, und bläst, nachdem das Elektroskop geladen ist, mittels eines kleinen Gummigebläses etwa 10 mal Luft hindurch oder saugt letztere mit Hilfe eines am Stutzen *g* des Zylinders *c* angebrachten Aspirators an unter Einschaltung einer mehrere Liter fassenden Flasche, zur Vermeidung, daß von der Substanz Teilchen mit dem Luftstrom mitgerissen werden.

Beim Vorhandensein minimalster Mengen freien weißen Phosphors findet sofort Entladung des Elektroskopes statt, d. h. die gespreizten und unter normalen Verhältnissen sich nur langsam [1]) einander nähernden Metallblättchen fallen sofort zusammen.

Die amtliche Anweisung zur Untersuchung von Zündwaren auf weißen Phosphor folgt im Wortlaut. Die Methode ist weniger empfindlich als das Mitscherlichsche Verfahren; es wird nach dieser Methode der als Verunreinigung im roten Phosphor in geringen Mengen vorhandene weiße Phosphor nicht mit aufgefunden, wodurch Trugschlüsse vermieden werden sollen, die zu nicht gewollten Beanstandungen führen könnten.

Amtliche Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem oder gelbem Phosphor.

(Reichskanzlererlaß vom 25. Dezember 1906.)

I. Vorbemerkung.

„Die nachfolgenden Untersuchungsvorschriften finden Anwendung bei der Prüfung:

[1]) Der normale Spannungsabfall beträgt in 5 Minuten etwa 0,2 bis 0,5 Skalenteile.

1. von rotem und von hellrotem Phosphor sowie von Phosphor-, namentlich Schwefelphosphorverbindungen, welche zur Bereitung von Zündmassen Verwendung finden,

2. von Zündmassen,

3. von Zündhölzern sowie sonstigen Zündwaren. Von diesen sind Zündmassen, Zündhölzer und sonstige Zündwaren stets nach dem nachstehend unter III angegebenen Verfahren und bei positivem Ausfall weiter nach Verfahren IV zu untersuchen.

Roter Phosphor ist nur nach dem Verfahren III zu prüfen. Bei der Untersuchung von Schwefelphosphorverbindungen und hellrotem Phosphor findet das Verfahren III keine Anwendung.

II. Herrichtung der Probe zur Untersuchung.

Der zu prüfende Stoff wird zunächst, soweit es notwendig ist, im Exsikkator so lange getrocknet, bis eine Probe sich mit Benzol gut benetzt, und darauf, soweit die Explosionsgefährlichkeit dies zuläßt, möglichst zerkleinert. Bei Zündhölzern ist ein Trocknen im Exsikkator in der Regel nicht erforderlich; es wird hier die Zündmasse vorsichtig mit einem Messer abgeschabt. Läßt die leichte Entzündlichkeit der Zündmasse eine derartige Ablösung nicht zu, so werden die Zündköpfe möglichst kurz abgeschnitten. Die also vorbereitete Masse wird hierauf in einen mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben auf kochendem Wasserbade eine halbe Stunde lang mit Benzol im Sieden erhalten, und zwar werden hierzu von Phosphor und Phosphorverbindungen je 3 g und je 150 ccm Benzol, von Zündmassen 3 g und 15 ccm Benzol, von Zündhölzern entweder 3 g der abgeschabten Zündmasse oder 200 Zündholzköpfe mit 15 ccm Benzol angewendet, die gewonnene Benzollösung, welche den etwa vorhandenen weißen oder gelben Phosphor enthält, wird nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert und dient zu den nachstehenden Prüfungen.

III. Prüfung mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung.

1 ccm der Benzollösung wird zu 1 ccm einer ammoniakalischen Silbernitratlösung gegeben, welche durch Auflösung von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm einer Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gewicht = 0,992 erhalten worden ist.

Tritt nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen und Absetzenlassen keine Änderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wässerigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor anzunehmen. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Durchschütteln und Absetzen der Flüssigkeiten und nicht erst nach längerem Stehen zu erfolgen.

Tritt dagegen nach dem Durchschütteln der Flüssigkeiten alsbald eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung in der wässerigen Schicht ein, so können diese sowohl

von weißem oder gelbem Phosphor als auch von hellrotem Phosphor oder von Schwefelphosphorverbindungen herrühren, Handelt es sich um die Untersuchung von rotem Phosphor, so ist bei vorstehend angegebenem Ausfall der Reaktion die Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen, und es bedarf einer weiteren Prüfung nicht mehr. In allen anderen Fällen ist mit dem Rest der Benzollösung wie folgt zu verfahren.

IV. Prüfung auf Anwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor mittels der Leuchtprobe.

Ein Streifen Filtrierpapier von 10 cm Länge und 3 cm Breite wird durch Eintauchen in die Benzollösung mit dieser getränkt. Nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung, welche zu sammeln und aufzubewahren ist, wird der Streifen mittels eines Drahthakens an einem Kork befestigt, der seinerseits in das obere Ende eines Glasrohres von 50 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser eingesetzt wird. Dieses wird mittels einer Klammer in senkrechter Lage gehalten und ragt mit seinem unteren Ende ungefähr 3 cm tief in den etwa 10 cm weiten Innenraum eines Viktor Meyerschen Heizapparates hinein. In den Kork am oberen Ende des Glasrohres ist ein Thermometer so eingesetzt, daß seine Quecksilberkugel etwa 20 cm vom unteren Ende des Glasrohres entfernt ist. Der Heizapparat wird mit Wasser als Siedeflüssigkeit beschickt und das Wasser mittels eines Bunsen- oder Spiritusbrenners zum Sieden erhitzt, der durch einen Mantel aus Schwarzblech so umschlossen ist, daß möglichst wenig Licht nach außen dringen kann. Eine zylindrische Hülse aus dünnem Schwarzblech, welche den Heizapparat nebst Brenner umgibt, sowie eine schirmartige Hülle gleichfalls aus dünnem Schwarzblech, welche auf die erstgenannte Hülse aufgesetzt wird, dienen zum Abblenden der seitlichen und nach oben gerichteten Strahlen der Flamme. Beim Aufsetzen des Korkes auf das Glasrohr ist darauf zu achten, daß weder der mit der Benzollösung getränkte Papierstreifen die Glaswandung berührt, noch daß diese von der Benzollösung benetzt wird. Damit die notwendige Luftbewegung in dem Glasrohre stattfinden kann, ist der Kork, der zum Festhalten des Thermometers und des Papierstreifens dient, mit vier seitlichen Einschnitten zu versehen. Die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohre soll während des Versuches 45—50° betragen. Dies wird in der Weise erzielt und geregelt, daß man das Glasrohr mehr oder weniger tief in den Innenraum des Heizapparates hineinragen läßt. In keinem Falle darf die Temperatur im Glasrohr über 55° steigen.

Die Untersuchung ist in einem Raume auszuführen, der vollkommen verdunkelt werden kann, und es ist darauf zu achten, daß weder von außen noch von der Flamme des Brenners aus ein Lichtschimmer in das Auge des Beobachters gelangen kann.

Ferner ist es nötig, das Auge vor Beginn der Untersuchung durch einiges Verweilen in dem verdunkelten Raume an die Dunkelheit zu gewöhnen, da sonst die Leuchterscheinungen nicht mit der erforderlichen Sicherheit wahrgenommen werden. Die vor der eigentlichen Beobachtung nötigen Handgriffe werden am besten bei einer schwachen, nach der Seite des Beobachters hin abgeblendeten künstlichen Beleuchtung ausgeführt. Auf die Einhaltung dieser Maßregel ist besonderer Wert zu legen.

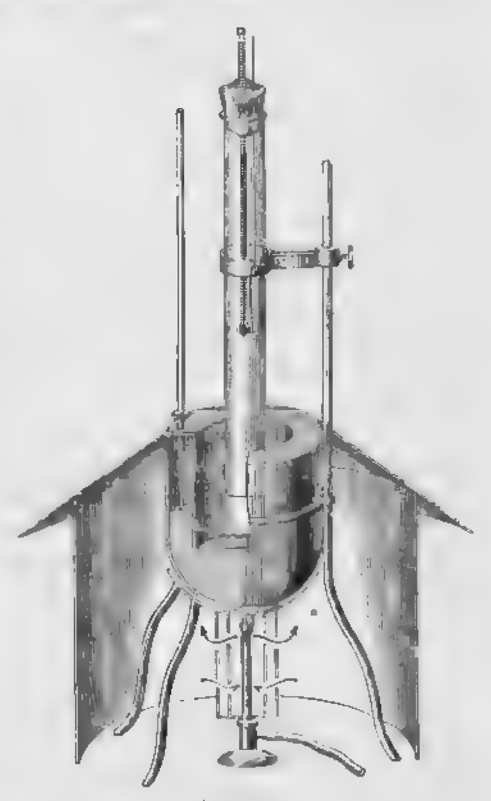


Fig. 17.

Vor Ausführung der Untersuchung selbst ist der Apparat durch einen Vorversuch mittels einer Benzollösung, welche in 10 ccm 1 mg weißen Phosphor enthält, auf seine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen; hierbei ist namentlich darauf zu achten, daß die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohre die angegebenen Grenzen nicht übersteigt.

Nach sorgfältiger Reinigung des Apparates wird nunmehr zur eigentlichen Prüfung geschritten.

Tritt bei dieser nach etwa zwei bis drei Minuten ein Leuchten des Papierstreifens ein, so ist die Anwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen. Die Leuchterscheinung selbst beginnt meist mit einem schwachen Leuchten des Papierstreifens an seinem unteren und oberen Ende und verbreitet sich nach der Mitte zu. Sind größere Mengen Phosphor — entsprechend etwa 1 mg Phosphor in 10 ccm Benzol oder mehr — zugegen, so nimmt das Leuchten an Stärke zu, und nach kurzer Zeit beginnen charakteristische Leuchtwolken von dem Streifen aus in dem Glasrohr emporzusteigen. Bisweilen erscheinen auch auf dem Papierstreifen, von unten und oben oder von den Rändern beginnend und nach der Mitte zu fortschreitend, schlangenförmig gewundene Leuchtlinien, und erst später kommt es auf kürzere Zeit zu einer flächenförmigen Lichterscheinung auf dem Papierstreifen.

Das Auftreten der Leuchtwolken ist in diesem Falle auch etwas später, aber sonst in der gleichen Weise zu beobachten.

Tritt nach zwei bis drei Minuten eine Leuchterscheinung nicht auf, so ist der Versuch noch zwei bis drei Minuten fortzusetzen; erst nach Ablauf dieser Beobachtungsdauer darf beim Ausbleiben der Lichterscheinung auf Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor geschlossen werden. Nach Beendigung des Versuches ist jedesmal festzustellen, ob die Temperatur nicht über 55° gestiegen ist; bejahendenfalls ist, wenn die Leuchterscheinung eintrat, der Versuch zu wiederholen. Ebenso ist zu verfahren, wenn das Ergebnis des Versuches zweifelhaft war, sei es, daß die Leuchterscheinung undeutlich, sei es, daß sie zu spät eintrat.

V. Prüfung auf die Anwesenheit von Schwefelphosphorverbindungen.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, und liegt, gleichviel zu welchem Ergebnisse die Leuchtprobe geführt hatte, ein Anlaß vor, festzustellen, ob Schwefelphosphorverbindungen vorhanden sind, so ist noch die folgende Prüfung auszuführen:

1 ccm der ursprünglichen Benzollösung wird mit 1 ccm einer zweifach normalen, wässerigen Bleinitratlösung versetzt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Entsteht nach dem Absetzen der Flüssigkeitsschichten eine braune Färbung an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten, oder ein schwarzer oder schwarzbrauner Niederschlag von Schwefelblei, so ist das Vorhandensein von Schwefelphosphorverbindungen nachgewiesen.

VI. Schlußbemerkung.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, verliefen dagegen die Leuchtprobe und die Reaktion mit Bleinitratlösung ergebnislos, so ist die Anwesenheit von hellrotem Phosphor anzunehmen.“

Prüfung auf Cyanverbindungen.

Da bei Gegenwart von Kaliumchlorat und dergl. nur aus löslichen Cyan- sowie Ferro- oder Ferricyanverbindungen bei der Destillation mit Schwefelsäure Blausäure unzersetzt übergeht, während unlösliche Verbindungen genannter Art — Berliner und Turnbullsches Blau, Gasreinigungsmasse usw. — dabei zerstört werden, so ist bei der Prüfung auf Cyanverbindungen von vornherein hierauf Rücksicht zu nehmen und zu diesem Zwecke ungefähr 1 g der abgeschabten Zündmasse mit etwa 50 ccm Wasser in der Wärme auszulaugen und die Lösung sowie das Ungelöste für sich mit verdünnter Schwefelsäure

zu destillieren. Im Destillat wird die Blausäure durch folgende Reaktionen erkannt:

1. Berlinerblaureaktion: Das Destillat wird mit einem Tropfen Eisenchlorid und einem Tropfen Eisenvitriollösung oder nur mit etwas oxydhaltigem Ferrosulfat versetzt, darauf mit ein wenig Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht, gut durchgeschüttelt und dann vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht bei Gegenwart von Blausäure ein Niederschlag von Berlinerblau oder wenigstens eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen blaue Flocken abscheiden.

2. Rhodanreaktion (Liebig): Eine andere Probe des Destillats wird mit einigen Tropfen verdünnter Kali- oder Natronlauge, dann mit ein wenig gelbem Schwefelammonium versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Etwa vorhandene Blausäure geht hierbei in Rhodankalium bzw. Rhodannatrium über, und es färbt sich die wässerige, schwach salzsaure Lösung des Verdunstungsrückstandes auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenchloridlösung blutrot.

3. Nitroprussidreaktion (Vortmann) [1]: Man versetzt das Destillat mit einigen Tropfen Kaliumnitrit, zwei bis vier Tropfen Eisenchlorid und so viel verdünnter Schwefelsäure, bis die gelbbraune Färbung eben in Hellgelb übergeht. Alsdann erhitzt man zum beginnenden Sieden, kühlt ab, versetzt mit wenig Ammoniak, um das überschüssige Eisen zu fällen, und filtriert. Zum Filtrat setzt man einen bis zwei Tropfen stark verdünntes farbloses Schwefelammonium. Eine violette, bald in Blau, Grün und Gelb übergehende Färbung zeigt das ursprüngliche Vorhandensein von Blausäure an. Sehr geringe Mengen liefern nur eine bläulichgrüne bis grünlichgelbe Färbung. Diese Reaktion ist die Umkehrung der bekannten Nitroprussidreaktion auf Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien, sie beruht darauf, daß bei obiger Behandlung der Flüssigkeit etwa vorhandene Blausäure in Nitroprussidkalium, $K_2Fe(NO)(CN)_5$, übergeführt wird, welches ein sehr empfindliches Reagens auf Alkalisulfide ist.

4. Silberreaktion: Säuert man das Destillat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer, lichtbeständiger, in Ammoniak und Kalilauge leicht löslicher Niederschlag, wenn Blausäure vorhanden ist.

5. Jodstärkereaktion (Schönbein-Kobert) [2]. Bringt man in ein Gläschen ein wenig (z. B. 1 ccm) Stärkekleister, der durch eine Spur (z. B. 0,04 mg) Jod blau gefärbt ist, und fügt die zu prüfende Flüssigkeit vorsichtig zu, so tritt bei Anwesenheit von Blausäure Entfärbung ein. Die Reaktion beruht auf der Umsetzung von Blausäure und Jod in Jodcyan und Jodwasserstoff ($CNH + J_2 = CNJ + HJ$). Sie ist sehr empfindlich, doch kann man die Blausäure noch in millionen-

---

[1] Monatshefte für Chemie 7, 416; 1886.

[2] R. Kobert, Über Cyanmethämoglobin und den Nachweis der Blausäure, Stuttgart 1891.

facher Verdünnung nachweisen; indessen ist wohl zu beachten, daß auch andere Substanzen, Aluminium- und Magnesiumsulfat, Alkalien, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, arsenige Säure, Zinnchlorür, Kohlenoxysulfid, Harnsäure, Eiweiß und namentlich Schwefelwasserstoff, die Jodstärke entfärben.

Quantitative Analyse der Zündmassen.

Die Zündmasse wird ohne vorheriges Aufweichen mit Wasser vorsichtig und mit möglichstem Ausschluß von Holzteilchen mit einem scharfen Messer abgeschabt und gewogen oder ihre Menge dadurch bestimmt, daß man eine Anzahl Zündholzköpfchen im Vakuum über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator trocknet, die Zündmasse dann mit warmem Wasser möglichst entfernt und die davon befreiten Hölzchen nach dem Trocknen zurückwägt.

Die Bestimmung des freien weißen Phosphors geschieht, wie S. 178 angegeben, die der übrigen Bestandteile nach bekannten Methoden, diejenige des Kaliumchlorats wie folgt: Man zieht 0,5 g der Zündmasse wiederholt mit 50 ccm Wasser aus, fügt nach Zusatz von etwas (jodsäurefreiem) Jodkalium das anderthalbfache Volum rauchender Salzsäure hinzu und erhitzt die Flüssigkeit in einer gutverschlossenen Flasche 15—20 Minuten im Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat titriert und daraus das Kaliumchlorat berechnet:

$$\underset{122,5}{KClO_3} + 6\,KJ + 6\,HCl = 7\,KCl + \underset{762}{6\,J} + 3\,H_2O.$$

VII. Physikalische Prüfung.

a) Entzündbarkeit an Reibflächen.

Schwedische und andere sog. Sicherheitszündhölzer entzünden sich angeblich nur an den an den Schachteln angebrachten Reibmassen, tatsächlich aber an den verschiedensten Reibflächen, z. B. hartem Holz, glattem, hartem Papier, feinkörnigem, schwach rauhem Stein, Glas, Porzellan usw. [1]). Zu den im Kaiserlichen Gesundheitsamte ausgeführten Versuchen wurden benützt: eine geglättete Buchenholzfläche von 40 cm Länge, ein Glasscheibe von 40 cm Länge, festes hartes Papier von der Größe einer Schachtelreibfläche von 10 cm und von 20 cm Länge, eine feinkörnige Marmorplatte von 15 cm Länge, eine schwach rauhe Eisenplatte von 15 cm Länge, rauhes Glaspapier

---

[1]) Zum Beispiel auch an einer Fensterscheibe, wenn man unter mäßigem, gleichmäßigem, allmählich sich steigerndem Druck mit dem Schwedenhölzchen einen längeren Weg beschreibt. Auch auf einem Tischtuch, auf einem auf den Tisch aufgelegten Zeitungspapier wird auf oben beschriebene Weise die Zündung eines Schwedenhölzchens möglich.

von 5 cm und feinkörniges Glaspapier von 10 cm Länge. Man drückt das Zündholz mäßig an und zieht es unter gleichmäßigem Druck langsam über die Unterlage.

b) Entzündungstemperatur [1]).

Die genaue Feststellung der Temperatur, bei welcher zu untersuchende Zündhölzer sich entzünden, ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil man auch bei Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln und bei gleichmäßigem Arbeiten keine übereinstimmenden Resultate erhalten kann. Die Selbstentzündungstemperatur hängt bei den Weißphosphorhölzern z. B. ab vom Phosphorgehalt und liegt um so niedriger, je höher der Gehalt an Phosphor ist, ferner aber auch von der mehr oder weniger gleichmäßigen Verteilung des Phosphors in der Zündmasse. Je gleichmäßiger der Phosphor in der Masse verteilt ist, desto höher wird die Selbstentzündungstemperatur liegen; ein in der Masse eines Zündkopfes enthaltenes größeres Phosphorkorn kann die Veranlassung sein, daß sich dieses Zündholz schon bei einer Temperatur die wenig über der Entzündungstemperatur des Phosphors liegt, entzündet. Andererseits ist bekannt, daß durch längeres vorsichtiges Erhitzen im Luftstrom bei etwa 70° — wie es behufs der Untersuchung der Entzündungstemperatur geschehen müßte — aus vielen Sorten Hölzer der Phosphor zum Teil zu entfernen ist, so daß die Hölzer bei unverändertem Aussehen und Beibehalten ihrer Form nahezu unentzündlich werden, oder man würde eine viel höhere Entzündungstemperatur finden, als die Hölzer in Wirklichkeit besitzen. Weiterhin liegt die Entzündungstemperatur um so höher, je vollkommener die Phosphorhölzer lackiert sind. Mangelhaft lackierte Hölzer variieren in der Entzündungstemperatur je nach der Dicke der Lackschichte. Untersuchungen über die Selbstentzündungstemperatur können daher bei ein und derselben Ware je nach den begleitenden Umständen und der angewandten Untersuchungsmethode mitunter ganz verschiedene Resultate geben. Man mache daher eine größere Anzahl von Bestimmungen und urteile vorsichtig.

Der Apparat des Kaiserlichen Gesundheitsamtes (C. Fischer l. c.) besteht aus einem kleinen mit Asbestplatten bekleideten doppelwandigen Aluminiumkästchen mit doppelwandiger Türe und zu Beobachtungszwecken eingesetzten Glimmerscheiben; drei Tuben für Thermometer und für die zum Einsetzen der Zündhölzchen bestimmten Vorrichtungen, mit Stellschrauben zum Einspannen der Zündhölzchen in verschiedener Höhe versehen, vervollständigen den Apparat, welcher innen durch eingelegte Drahtnetze in drei längliche Abteilungen geteilt ist. In die mittlere kommt das Thermometer, in die beiden seitlichen Abteilungen kommen die zu prüfenden Hölzchen. Die zwischenge-

[1]) Wiederhold, Zeitschr. für Zündwarenfabrikation 1895, Nr. 280. — C. Fischer, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Bd. 19.

schalteten Drahtnetze sollen das Thermometer vor den etwa abspringenden Zündmassenteilchen sowie die benachbarten Hölzchen vor ebendenselben von etwa früher sich entzündenden Hölzchen schützen. Das Erwärmen geschieht durch einen regulierbaren Brenner mit Kronenaufsatz.

Ein anderer dem gleichen Zwecke dienender Apparat besteht aus einem gläsernen Gefäß mit kupfernem Deckel, in welchem sich federnde Vorrichtungen zum Einstecken von vier Reagenzgläsern befinden. In der Mitte des Deckels kann das Thermometer eingesetzt werden. Das Glasgefäß wird bis zu ungefähr $1/3$ mit reinem, flüssigem Paraffin gefüllt. Durch den Deckel führt eine einfache Rührvorrichtung von Kupferdraht. Die zu prüfenden Hölzchen werden an einem Kupferdraht frei in das Reagenzglas eingehängt.

Der Apparat ist dem von Guttmann beschriebenen Wärmeprober für Sprengstoffe ähnlich, dessen Einrichtung S. 144 nachgesehen werden kann.

Bei der Prüfung von Schwefelhölzern und von Wachszündhölzchen entfernt man den Schwefel oder das Wachs, da das Wachs bei jeder Bestimmung und auch der Schwefel bei entsprechend hohen Entzündungstemperaturen schmelzen und den Zündkopf einhüllen würden. Die Resultate, die C. Fischer erhalten hat, sind in einer Tabelle in Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Bd. 19, S. 318 u. f., zusammengestellt.

Die Bestimmung der Entzündlichkeit kann auch nach der Methode von Leyque und Champion [1]) vorgenommen werden, ein weniger genaues Verfahren, das nur der Vollständigkeit halber hier angegeben wird. Ein an einem Ende zu erhitzender Kupferstab ist mit Vertiefungen in Abständen von je 10 cm versehen. Die Vertiefungen sind mit Öl oder mit d'Arcetscher Legierung (auch Newtons Legierung genannt), gefüllt. Sie besteht aus 8 Gewichtsteilen Wismut, 5 Gewichtsteilen Blei und 3 Gewichtsteilen Zinn, Schmelzpunkt 94,5° C. Der Stab enthält sechs Vertiefungen und ist daher etwa 70 cm lang. In diese Vertiefungen sind Thermometer eingesetzt. Versuchsweise wird nun jene Stelle des Stabes ausgesucht, an welcher die darauf gelegte Zündkopfmasse sich entzündet. Das Verfahren ist weniger genau und auch umständlicher als das von Fischer angegebene.

Der von Bein zur Ermittlung der Explosionstemperatur von Pulver benutzte Apparat kann ebenfalls benutzt werden. Es ist ein zur Ermittlung der Entzündlichkeit von Pulver konstruierter Apparat [2]).

Horsley [3]) benutzt ein mit Thermometer versehenes Ölbad und eine das zu prüfende Material enthaltende Schale, welche auf dem Ölbad schwimmt. Das Ölbad wird nun so lange erhitzt, bis die Entzündung des Materials erfolgt. Die am Thermometer rasch abgelesene

---

[1]) Compt. rend. 73, 1478.

[2]) Bujard, Leitfaden der Pyrotechnik, Stuttgart 1899, Arnold Bergsträßer, S. 136.

[3]) Fehling-Hells Handwörterbuch der Chemie.

Temperatur gilt dann als Entzündungstemperatur. Die Resultate sind ebenfalls nicht besonders genau, weil sich beim langsamen Erhitzen Phosphor und Schwefel verflüchtigen kann; verfährt man aber in der Weise, daß man das Ölbad möglichst nahe an die mutmaßliche Entzündungstemperatur erhitzt und dann das Schälchen erst in das Ölbad einsetzt, so hat man den Nachteil, verschiedene Ölbäder benutzen zu müssen.

c) Verhalten gegen Stoß und Schlag.

C. Fischer [1]) empfiehlt eine Methode, um die Resultate zahlenmäßig ausdrücken zu können. Fischer benutzt einen Aufschlagapparat, bei welchem ein mit Blei teilweise ausgegossener Eichenklotz, dessen Unterseite durch eine Eisenplatte vor Abnutzung geschützt ist, in zwei ganz glatten eisernen Gleitstangen aus wechselnder, durch Messung genau bestimmbarer Höhe auf das auf einer Eisenplatte liegende Zündholz herabfällt. Die Fallhöhe, multipliziert mit dem Gewichte des Klotzes, gibt in Kilogrammetern an, welche lebendige Kraft zur Entzündung des betreffenden Zündholzes erforderlich ist. Die Fallhöhe der Maschine beträgt 1 m; das Gewicht des Klotzes kann durch Beschweren mit Blei in beliebiger Weise geändert werden. Das Höchstgewicht des Klotzes beträgt 1,5 kg, so daß die Maschine als Höchstarbeit 1,5 m kg leisten kann. Die erhaltenen Werte sind jedoch nicht genau, da verschiedene Umstände, wie z. B. die Reibung, nicht berücksichtigt sind. Da diese Fehler aber bei jedem Versuche die gleichen sind, so können die erhaltenen Zahlen unter sich verglichen werden. Die Empfindlichkeit ein und derselben Zündhölzer gegen Schlag schwankt bisweilen in ziemlich weiten Grenzen. Zündhölzer derselben Sorte mit größeren Mengen von Zündmassen an den Köpfen entzünden sich gewöhnlich leichter als solche mit wenig Zündmasse. Auch ist im allgemeinen die abgeschabte Zündmasse leichter durch Schlag zu entzünden als das betreffende Zündholz; es kommen somit für die Beurteilung ähnliche Gesichtspunkte in Betracht wie bei der Entzündungstemperatur.

d) Empfindlichkeit gegen feuchte Luft.

Man verbringt die Zündhölzer in ein Gefäß über nasse Watte, unter eine Glasglocke über eine Schale mit Wasser, in eine sog. feuchte Kammer (Glasdoppelschale wie für bakteriol. Zwecke) und prüft das Verhalten gegen Feuchtigkeit, Zeitdauer, Aussehen, Schmierigwerden usw.

e) Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure beim Betupfen oder Eintauchen.

Es wird beobachtet, ob eine Entzündung stattfindet.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Bd. 19.

B. Die Untersuchung der Zündungen und Feuerwerkskörper.

Die Feuerwerkskörper mit ihren vielseitigen Effekten lassen sich, was ihren wirksamen Inhalt anbelangt, auf eine verhältnismäßig kleine Anzahl wirksamer Substanzen oder Satzmischungen (Feuerwerkssätze) zurückführen.

Einerseits dienen als Bestandteile der Sätze leicht verbrennbare Körper, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, Harze, Teer, andererseits müssen Körper zugemischt werden, welche in der Lage sind, Sauerstoff abzugeben, also ihrerseits die Verbrennung zu unterhalten, wie Salpeter (Kalisalpeter) und chlorsaures Kali oder andere Alkalichlorate. Eine dritte Reihe von Körpern dient zur Hervorbringung der Lichteffekte (Baryum-, Strontium-, Kupfer- und andere Salze), also zur Färbung der Flammen, und fein geraspelte Metalle, gröbere Kohlenpartikelchen zur Erzeugung von Funken- und Sprühfeuern.

I. Die Feuerwerkssätze.

Die Grundmenge der meisten Feuerwerksmischungen bilden die sog. Fundamentalsätze: Das Schießpulver (Kornpulver, Mehlpulver), der Salpeterschwefel, der graue Satz, der Kohlensatz.

a) Das Schießpulver (Mehlpulver).

Man verwendet das Schießpulver in gekörntem Zustande (Kornpulver), wenn man es zu Stoßladungen (also zum Herausschleudern von Feuerwerkskörpern aus Bomben, Mörsern, Gewehren usw.) oder zu Knalleffekten (Kanonenschläge usw.) benutzen will; die Körnung ist hier notwendig, weil man eine lebhafte, rasche Verbrennung und schnellste Gasentwickelung erzielen will.

Ferner benutzt man es in Form von Mehlpulver, das ist ein gepulvertes Sprengpulver, welches die verschiedenen Feuerwerker von wechselnder Zusammensetzung benutzen. So wird z. B. ein Sprengpulver benutzt, welches gepulvert und durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geschlagen ist, und das aus

60,2 Gewichtsteilen doppeltraffiniertem Kalisalpeter,
18,4 „ Schwefel,
21,4 „ Erlenkohle besteht

besteht und bei der Wagnerschen Pulverprobe 20⁰ Ausschlag gibt [1]).

Auch ein Sprengpulver, bestehend aus 70 Teilen Salpeter, 18 Teilen Schwefel und 12 Teilen Kohle, ist geeignet. In der Stuttgarter Pyrotechnischen Fabrik Weiffenbach wird das Mehlpulver ebenfalls erst aus den einzelnen Ingredienzen (Kohle, Salpeter und Schwefel) zu-

[1]) Priker, Kunstfeuerwerkerei, 1892.

sammengemischt. Im übrigen aber eignet sich jedes Sprengpulver zur Herstellung von Mehlpulver, da man es in der Hand hat, seine Stärke mittels der Zusätze zu regulieren. Es kommt das Mehlpulver zur Anwendung, wenn langsames Abbrennen verlangt wird. Die qualitative und quantitative Untersuchung erfolgt nach den beim Schwarzpulver (S. 116) empfohlenen Methoden. Doch sei die Wagnersche Pulverprobe hier aufgeführt:

Wagners Pulverprobe: Da in verschiedenen Werken über Lust- oder Kunstfeuerwerkerei die Rezepte für manche Feuerwerkssätze und die Lichtweite (Kaliber) der Hülsen sich auf Pulver von bestimmter, mittels des Wagnerschen Apparates zu ermittelnder Stärke (Grädigkeit) beziehen, wird diese Probe hier näher beschrieben. Der Apparat ist vorzugsweise in Österreich im Gebrauch.

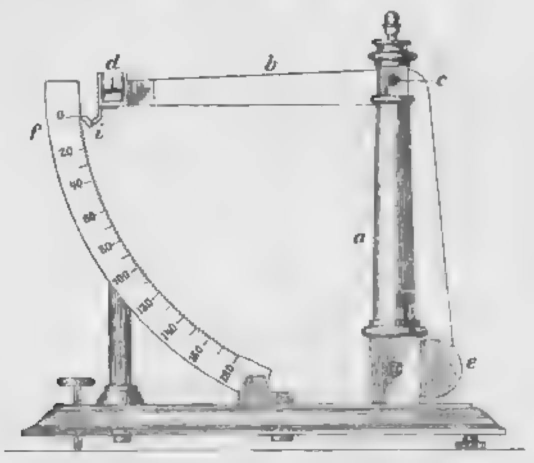


Fig. 18.

Er besteht aus folgenden, aus Fig. 18 zu ersehenden Teilen:

a) ist eine auf einer Unterlagsplatte, die durch Schrauben vollständig horizontal gestellt werden kann, befestigte Säule. In dieser Säule ist ein Winkelhebel *b*, welcher mit einem Gegengewicht *e* um das Scharnier *c* drehbar ist, aufgehängt. Der unbelastete Schenkel *b* trägt einen kleinen Mörser oder Böller *d* und eine Sperrklinke *i*, welche in einen an der Bodenplatte befestigten Gradbogen *f* eingreift. Bei der Explosion des Pulvers wird der Hebel durch den Rückstoß nach abwärts gedrückt und in der sich durch den Aufschlag ergebenden Lage durch die Sperrklinke festgehalten. Die Grädigkeit des geprüften Pulvers kann man dann direkt an dem Gradbogen ablesen. Die Pulverladung für jeden Schuß beträgt 2,2 g. Die etwas große Zündöffnung des Böllers und die geringe Pulverladung führen zu nicht sehr gleichmäßigen Resultaten bei diesem Apparat. Es ist daher notwendig, 3—4 Versuche auszuführen, um aus den erhaltenen Resultaten das Mittel zu nehmen.

b) Der Salpeterschwefel

ist ein Gemenge von 3 Teilen Salpeter und 1 Teil Schwefel, und es ist diese Mischung annähernd nach den Äquivalentgewichten zusammengesetzt. Bei der Verbrennung dieses nur wenig Gasentwickelung erzeugenden Satzes entsteht im wesentlichen schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Stickstoff nach folgender Gleichung:

$$2\,KNO_3 + 2\,S = K_2SO_4 + SO_2 + N_2.$$

Der Salpeterschwefel ist die Grundlage für die meisten Leuchtsätze, außerdem liefert er den grauen Satz.

c) Der graue Satz

wird durch Beimischung von 7 Teilen Mehlpulver auf 100 Teile Salpeterschwefel bereitet. Derselbe dient z. B. u. a. zur Herstellung von Feuerballen. Sie bestehen aus Zwillichbeuteln, die mit dem unter Verwendung von Weingeist gedichteten grauen Satz gefüllt, sind und die mittels Satzröhrchen (siehe S. 199) entzündet werden. Mit Schwefelantimon zusammengemischt, benutzt man den grauen Satz zur Herstellung von Leuchtfackeln.

Die Untersuchung geschieht nach der Methode der Schwarzpulveranalyse (S. 116).

d) Der Kohlensatz.

So nennt man ein Mehlpulver, dem auf 500 Teile 6—8 Teile Kohle zugemischt sind. Hierher gehören auch die als „faule oder matte Sätze" bezeichneten Mischungen, welche aus Mehlpulver bestehen, dessen Wirkung durch weiteren Kohlezusatz verlangsamt ist. Außerdem spricht man noch von raschen und langsamen Schwärmersätzen und grünen Sätzen, das sind solche, die aus „grauen und faulen Sätzen" oder aus Mischungen von diesen bestehen. Den grünen Sätzen ist mehr Schwefel beigemischt. Ferner von Treibsätzen, welche aus Mehlpulver, Salpeter, Kohle (und zuweilen etwas chlorsaurem Kali) bestehen, und den ihnen ähnlichen Funkensätzen, welche Mischungen aus Salpeter, Schwefel und Kohle (oder Salpeterschwefel und Kohle) darstellen. Erstere werden in der Kriegsfeuerwerkerei zur Herstellung von Signalraketen, in der Kunstfeuerwerkerei ebenfalls zu Raketen verwendet. Die Sätze müssen reichlich Gas entwickeln und sind deshalb aus Mehlpulver herzustellen, welches einen Zusatz von Kohle erfahren hat. Eine alte preußische Vorschrift für den Kriegsraketensatz ist folgende [1]). 32 Teile Salpeter, 12 Teile Schwefel, 32 Teile Mehlpulver und 16 Teile gepulverte Kohle (Hartholzkohle); andere Vorschriften ergeben folgende Sätze:

---

[1]) Busch-Hoffmann, S. 384, in Bolleys Handb. d. chem. Technik, Bd. 6.

	Mehlpulver	8 Teile
	Gröblich gepulverte Kohle	9 „
oder	Salpeter	16 „
	Kohle	3 „
	Schwefel	4 „

Aus diesen Vorschriften sieht man, daß sich auch Kohlensatz gebrauchen läßt, und diesen Sätzen die Funkenfeuersätze oder Funkensätze am nächsten kommen, denn letztere bestehen etwa aus folgenden Teilen:

Salpeter	12 Teile oder	16 Teile
Schwefel	3 „ „	4 „
Kohle (gröblich gepulvert) . . .	5 „ „	9 „

Die Funkensätze werden zur Herstellung von sog. Brändern, das sind Hülsen, welche am vorderen Ende (Kehle) zu einer engen Ausströmungsöffnung gewürgt sind, benutzt, welche dann in entsprechender Montierung und Gruppierung die Sonnen, Kaskaden, Fächer, Palmbäume, Fixsterne, Triangelfeuerräder usw. liefern. Diese Funkensätze werden außer mit der ein rötliches Licht gebenden Kohle mit Metallspänen usw. versetzt. Solche mit Metallen usw. versetzten Funkensätze nennt man Brillantsätze.

Untersuchung wie beim Schwarzpulver l. c. Das Kaliumchlorat nach S. 605, Bd. I.

Über die Untersuchung der Einzelbestandteile Salpeter, Kohle und Schwefel siehe Seite 107 und 108 ferner bei den Zündhölzern. Bei diesen Stoffen kommen für die Beurteilung die gleichen Gesichtspunkte hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeit in Betracht wie bei den Materialien für die Zündholzfabrikation.

e) Leucht- und Farbensätze (Buntfeuersätze)

enthalten ebenfalls einen der oben genannten Sätze oder Mischungen derselben, ferner fast ausnahmslos chlorsaures Kali und die entsprechenden farbiges Feuer erzeugenden Chemikalien, Strontian-, Barytsalpeter usw. Die Buntfeuersätze sind daher Mischungen von brennenden und einem färbenden Körper, welche ebenso wie das Schießpulver sich beim Anzünden unter Feuererscheinung zersetzen, wobei je nach der Natur des Körpers das ausgestrahlte Licht seine Entstehung kleinen, festen, durch den Verbrennungsprozeß aufwärts gerissenen und in starkes Glühen geratenen oder glühenden gasförmigen Körpern verdankt. Hiernach erscheint es auf den ersten Blick leicht, einen Leuchtsatz selbst sich zusammenzumischen, die Sache ist jedoch so einfach nicht, weil noch einige Faktoren mitsprechen, wie die Geschwindigkeit des Abbrennens (bei Sternen muß sie am größten, bei den Lichtern geringer und den offenen Flammen am geringsten sein), die Temperatur, bei welcher der farbgebende Körper am schönsten wirkt, die Schlackenbildung und die Schmelzbarkeit der Schlacken. Ob ein Körper sich zu Leuchtsätzen eignet, probiert man, indem man ihn als trockenes

staubfeines Pulver in Flammen verschiedener Hitze (Wasserstoffflamme, deren Hitze man steigert durch Sauerstoff und mäßigt durch Stickgaszufuhr, entleuchtete Gasflamme, Weingeistflamme) einstreut, um so den Einfluß verschieden hoher Temperaturen kennen zu lernen. Doch ist dieses Verfahren auch nicht immer erfolgreich, denn z. B. Lithiumverbindungen färben diese Flammen, je selbst die Weingeistflammen prachtvoll karminrot, in Leuchtsätzen geben sie aber mit dem die größte Hitze entwickelnden Satz zwar ein schönes, aber die Flammenfärbung an Intensität lange nicht erreichendes Licht. Praktisch prüft der Pyrotechniker solche Körper, indem er sie einem Probesatz [1]) beimischt. Ein solcher besteht aus einer innigen Mischung von:

Chlorsaurem Kali . . . . . . 20 Gewichtsteile
Schwefel . . . . 5 „
Mastixharz . . . . 1 „

Zeigt der zu prüfende Körper mit diesem Probesatz eine entsprechend gute Entfaltung des Leuchtfeuers, so ist er zu Buntfeuern mit größter Wahrscheinlichkeit zu gebrauchen. Näheres siehe Bujard, Pyrotechnik. Stuttgart 1899.

Mischt man verschiedenfarbig brennende Sätze zusammen, so erhält man teils andere Farbentöne, teils anstatt der zu erwartenden Mischfarbe eine nahezu weiße Flamme. Durch Mischen von Rot und Gelb erhält man ein schwaches Orange. Blau und Gelb geben ein nicht intensives schwaches Grün. Rot und Blau zusammen geben Violett, als die einzige durch Mischen der anderen Farbenfeuer herstellbare gute Mischfarbe. Rot und Grün geben Weiß.

f) Kaliumchloratschwefel

nennt man einen als Beimischung zu den Leuchtsätzen dienenden Satz, welcher aus einer Mischung von 125 Gewichtsteilen Kaliumchlorat mit 35 Gewichtsteilen Schwefel besteht. Das Kaliumchlorat kann auch durch Kaliumperchlorat ersetzt werden.

g) Kalte und warme Sätze.

Lassen sich die Satzingredienzen unmittelbar einfach zusammenmischen, so nennt man die Sätze kalte Sätze (das Kaltgeschmolzenzeug unserer alten Bombardiere und Feuerwerker). Warme Sätze sind dagegen diejenigen Mischungen, die durch Zusammenschmelzen hergestellt sind. Als Warmgeschmolzenzeug galt z. B. ein Satz von etwa folgender Zusammensetzung: grauer Satz 85 Teile, Mehlpulver 29 Teile, Schwefelantimon 5 Teile. Er dient zur Herstellung von Leuchtkugeln und als weißes Flammfeuer. Bengalische Schellackfeuer werden häufig ebenfalls durch Schmelzen hergestellt.

---

[1]) Dinglers Polytechn. Journal **119**, 208.

h) Brandsätze.

Mittels dieser verfolgt man den Zweck, brennbare Objekte auf größere Entfernungen hin in Brand zu stecken. Sie müssen so gemischt sein, daß sie mit der Eigenschaft, langsam abzubrennen, eine möglichst große Wärmeentwickelung verbinden. Der preußische Satz für die Brandgeschosse bestand z. B. aus 76 Teilen grauem Satz und 24 Teilen Kolophonium. In Bayern war ein Satz von Mehlpulver und sog. Warmgeschmolzenzeug üblich.

i) Sätze für spezielle Feuerwerkskörper.

Hier seien einige der Vollständigkeit halber genannt: Zu Brändern nimmt man z. B. auch Goldsandsatz, der aus Mehlpulver, Kohle und Katzenglimmer (vom Pyrotechniker „Goldsand" genannt) besteht. Goldregensatz besteht aus Mehlpulver, Kohle und Eisenteilen, Silberregensatz aus Bleinitrat, Kaliumnitrat und Kohle, Kometensatz ist ein schwacher Satz aus Mehlpulver und Kohle. Pikrinsäuresätze, die zur Erzielung mit farbigen Flammen detonierender Leuchterscheinungen dienen, wurden von Dessignolle und Castelaz[1]) von Brugère [2]) und von E. Jakobsen in die Feuerwerkerei eineingeführt.

Erstere benutzen Ammoniumpikrat und die bekannten farbige Flammen erzeugenden Chemikalien, wie Barytsalpeter, Strontiansalpeter, letztere benutzen direkt die Pikrate dieser Körper, wie Strontianpikrat, Baryumpikrat, doch müssen diese vermittelst Zünder zur Explosion gebracht werden. Die Pikrinsäuresätze stellt der Feuerwerker sich am besten selbst her aus Pikrinsäure und den entsprechend reinen Carbonaten. Es kommt daher hier die Prüfung der Pikrinsäure in Betracht. Näheres S. 135.

Die Pfeifschwärmer werden mit Magnesiumpikrat hergestellt, der Satz wurde von seinem Erfinder, Pyrotechniker Weiffenbach in Stuttgart, „Pfeifsand" genannt: 200 g Pikrinsäure, 800 g Kalisalpeter werden in heißem Wasser gelöst, mit 30 g Magnesiumcarbonat abgesättigt und die ausgeschiedenen Krystalle getrocknet.

k) Knallquecksilber

(Knallsaures Quecksilber, Howards Silber)

dient entweder für sich oder gemischt mit anderen brennbaren Körpern oder mit Schießpulver, Kaliumchlorat, Salpeter mit Schwefel usw. zur Fabrikation von Zündhütchen. Die Zusätze sollen den Zersetzungsprozeß verlangsamen und das Volumen der Verbrennungsgase vermehren, um die Wirkung nachhaltiger zu machen. Die Zündhütchen

---

[1]) Schultz, Steinkohlenteer, S. 456.

[2]) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 667.

sind aus dünn gewalztem Kupferblech gefertigt. Eine Vorschrift für Zündmasse ist z. B. folgende: Man reibt 100 Teile Knallquecksilber auf Marmortafeln mit Reibern aus Buchsbaumholz mit 30 Teilen Wasser fein und setzt dem Brei 50 Teile Salpeter oder 62,5 Teile Salpeter und 29 Teile Schwefel zu. Den nassen Brei trocknet man auf Papierunterlagen und körnt ihn vermittelst Haarsiebe. Auf das in das Zündhütchen gelegte Korn der Zündmischung wird in manchen Fabriken ein kleines Kupferplättchen gepreßt, in anderen Fabriken überkleidet man das Korn mit einer Mastixharzlösung. 1 kg Quecksilber, in Knallquecksilber verwandelt, reicht zur Füllung von 40 000 Zündhütchen aus.

Analyse der Knallquecksilberzündmischungen: F. W. Jones und Wilcox[1]) empfehlen zur Analyse der aus Kaliumchlorat, Knallquecksilber und Schwefelantimon bestehenden Zündmasse, das Knallquecksilber zuerst mit einer Lösung von Ammoniak in Aceton aus einer abgewogenen Menge auszuziehen, dann das Chlorat mit Wasser zu extrahieren und den Rückstand als Schwefelantimon in Wägung zu bringen.

Die explosiven Eigenschaften des Knallquecksilbers sind von Berthelot und Vieille näher studiert worden.

Nach diesen Forschern erfolgt der Zerfall nach der Gleichung:

$$(CNO)_2Hg = Hg + 2\,CO + N_2.$$

Mit 30 Proz. Wasser gemischt, läßt es sich auf einer Marmortafel mit einem hölzernen Reiber oder einem zarten, sandfreien Kork ohne Gefahr zerreiben.

II. Die Zündungen.

a) Der Anfeuerungsteig.

Dieser ist ein Gemenge von Mehlpulver und Alkohol (Spiritus); zur Bereitung „dicker" Anfeuerung setzt man zu 1000 g Mehlpulver 570 ccm Spiritus. Zur Bereitung von „dünner" Anfeuerung nimmt man auf 1000 g Pulver 720 ccm Spiritus. Man mengt das Ganze am besten in einem kupfernen Napf oder in einer porzellanenen Abdampfschale usw. mit den Händen gut durcheinander. Die Anfeuerung dient zur Bestreichung der Stoppinen (siehe unten) bei den Brandlöchern in den durch das Würgen der Hülsen entstandenen Kesseln — z. B. Befestigung des Zunders bei Fröschen und Schwärmern — überhaupt werden jene Stellen, die Feuer fangen sollen, damit bestrichen. Soll die Anfeuerung gut haften, so fügt man den oben erwähnten Gemengen eine Lösung von 16 g Gummi arabicum in 140 ccm Wasser zu. Untersuchung wie beim Schießpulver.

---

[1]) Chem. News 74, 283, durch Jahrb. der Chemie 1897, S. 311.

b) Die Lunten, Ludelfäden, Stoppinen.

Drei- bis vierfaches Baumwollgarn [1]) wird mit dicker Anfeuerung vollständig imprägniert und mit Mehlpulver bestreut. Man läßt die mit der Anfeuerung imprägnierten Baumwollfäden 6—8 Stunden lang liegen, zieht sie dann, nachdem sie zuvor auf einem Haspel aufgewickelt sind, durch eine sogenannte Leere (d. i. ein Brettchen mit Löchern entsprechender Stärke), um ihnen die gewünschte Stärke zu geben und eine gleichmäßige Dicke zu erzielen, und läßt sie dann an der Luft trocknen. Hierauf zieht man sie wieder durch mit Gummi arabicum versetzten Anfeuerungsteig, dann durch die Leere, bestreut sie gleichmäßig mit Mehlpulver, trocknet sie, schlägt sie in Papier ein und bewahrt sie in trockenen Kästen oder Tonnen an einem trockenen Platze auf. Nach der preußischen Artillerievorschrift benötigt man zu einer Zündschnur von 100 m Länge und 0,52 cm Durchmesser an Materialien: 2,94 kg Mehlpulver, 4,35 L. Spiritus, 21,2 g Gummi arabicum und 0,24 kg Baumwollgarn. Brennzeit: 1 m = 24 Sekunden.

Bessere Zündschnüre erhält man, wenn man das Baumwollgarn zuvor mit Luntenbeize behandelt und trocknet [2]).

Beim sogenannten Leitfeuer ist die Stoppine verdeckt. Diese verdeckten Schnüre dienen zur Sicherung der zu entzündenden Feuerwerkskörper und um die Zündungen rascher zu bewerkstelligen. Zu diesem Zweck werden die Stoppinen mit Papierhülsen umgeben.

Ludelfäden oder Papierstoppinen sind ebenfalls in Papierhülsen befindliche Zündschnüre; in der Regel ca. 28 cm lang und von 0,33 bis 0,21 cm Durchmesser. Sie dienen dem gleichen Zweck, wie die Leitfeuer.

Die Luntenbeize. Der Zweck der Luntenbeize ist ein doppelter; einesteils soll sie den Luntenfaden oder die Zündschnur brennbarer machen, d. h. die Verbrennung beschleunigen, anderenteils verlangt man ein sicheres, ruhiges und gleichmäßiges Fortbrennen der damit gebeizten Zündfäden (z. B. wie bei den Zeitzündern). Die Beize besteht aus einer Salpeterlösung, und zwar 1 Teil Salpeter auf 10 Teile Wasser. Man legt die trockenen Baumwollfäden in Strähnen in die Lösung ein, läßt sie 12 Stunden darinnen, wringt aus und trocknet.

Langsam brennende Lunten, z. B. für Taschenfeuerzeuge, werden erhalten, indem man locker gesponnene oder geflochtene Stricke aus Baumwollgarn in eine kochende Lösung von 1 Teil Bleinitrat in 10 Teilen Wasser verbringt und ca. 1 Stunde lang kocht. Alsdann läßt man die Schnur abtropfen und an der Luft trocknen. Ein anderes Verfahren besteht darin, die Schnüre in einer Lösung von essigsaurem Blei (1 Teil Bleiacetat und 20 Teile Wasser) zu kochen und die so behandelten abgetrockneten Schnüre noch in eine Lösung von 1 Gewichtsteil Kaliumchromat und 10 Gewichtsteilen Wasser zu verbringen. Die trockenen Schnüre sind infolge des gebildeten Bleichromats gelb.

---

[1]) Reinigung des Garns von Fett bei der Schießbaumwolle angegeben.
[2]) Siehe unter Luntenbeize.

Zündpapier. Dasselbe kann bei trockenem Wetter unmittelbar anstatt der Lunte zu Feuerleitungen dienen, auch wird es zu mannigfachen Zündzwecken benutzt. Man stellt es dar, indem man auf Löschpapier beiderseitig dünne Anfeuerungsmasse gleichmäßig aufträgt und sie mit Mehlpulver bestreut und trocknen läßt.

c) Schießwollzündschnüre.

(Zündschnüre aus Nitrocellulose (Cellulosenitrat).)

Ihre Darstellung erfolgt genau nach den bei der Herstellung der Schießbaumwolle befolgten Verfahren. Ihre Untersuchung nach Bd. I, S. 160 ff. sowie dieser Bd. S. 118. Unter allen Zündvorrichtungen pflanzen sie das Feuer am raschesten fort. Ein solcher Zündfaden dient hauptsächlich zum Entzünden großer kombinierter Feuerwerksschaustücke. Er brennt ungeheuer rasch und teilt das Feuer z. B. einem Zündpapier, um das er gewickelt ist, absolut sicher mit, und es hat diese Zündung noch den Vorteil ihrer Verwendbarkeit bei Regenwetter.

Erwähnt seien noch

d) Die Zündlichter.

Die Zündlichter sind Feuerwerkskörper, welche eine sichere und rasche Entzündung von Ladungen und Feuerwerkskörpern bewirken sollen und überall da zu verwenden sind, wo die Lunte ihren Dienst versagt. Das Zündlicht muß daher außerordentlich gut brennen und darf selbst beim heftigsten Sturzregen nicht verlöschen. — Die Sätze der Zündlichter sind daher sehr reich an Sauerstoff, und zwar wird empfohlen, den dazu erforderlichen Salpeterschwefel warm, d. h. durch Zusammenschmelzen und nachheriges Pulvern zu bereiten (vgl. S. 192).

Die Zündlichter, die ca. 40—50 cm lang sind, sollen mit einer ca. 8 mm langen Flamme verbrennen. Die erforderlichen Hülsen werden aus starker Pappe gefertigt, die, damit sie mit verbrennt, mit Salpeter getränkt wird; ihre lichte Weite beträgt ca. 1 cm. Der Satz selbst, zu dessen Bereitung mehrere Vorschriften folgen, wird in Portionen von ca. 5 cm Höhe eingetragen und durch einige Schläge mit dem Schlegel auf den Stempel nur schwach gedichtet. Bisweilen feuchtet man den Satz mit etwas Leinöl an.

(Preußischer Satz)		(Französischer Satz)	
Salpeterschwefel	100 Teile	Salpeter	6 Teile
Kolophonium	7 „	Schwefel	3 „
Mehlpulver	85 „	Mehlpulver	1 „

(Schwedischer Satz)

Salpeter	24 Teile
Schwefel	14 „
Mehlpulver	11 „
Kolophonium	1 „

e) Satzröhrchen.

Die Satzröhrchen sind im wesentlichen Zündlichter in kleinem Maßstabe, sie werden an den Feuerwerksstücken befestigt und sollen eine sichere Zündung bewerkstelligen. Man fertigt sie aus starkem Papier und gibt ihnen einen Durchmesser von etwa 0,5 cm und eine Länge von 6—8 cm. Man füllt ca. 2—3 cm hoch Mehlpulver ein, drückt es fest und füllt auf dieses eine Schichte eines Zehrungssatzes. Solche Mischungen sind:

Preußische Vorschrift

Salpeterschwefel	100	Teile
Mehlpulver	25	„

und die für die Zeitzünder angegebenen.

f) Zeitzünder

werden in der Feuerwerkerei allenthalben gebraucht, manche Feuerwerksstücke können nur glücken und die verlangte Wirkung hervorbringen, wenn diese Teile, z. B. Bränder, Schwärmer usw., eine genau festgestellte Brennzeit haben. Die Zeitzünder an sich werden gebraucht, wenn man Sprengladungen oder Feuerwerkskörper nach Ablauf einer bestimmten Zeit entzünden will. Diese Zeitzünder stellen an einer Seite geschlossene Röhren dar, welche mit einem Satz derart gefüllt sind, daß eine ganz bestimmte Brenndauer erzielt wird.

Auch bei den Zündmitteln handelt es sich in der Hauptsache um einige wenige Bestandteile (Pulver, Salpeter, Schwefel usw.), wobei die Unterschiede in ihrer Wirkung nur durch ihr Mischungsverhältnis, Satzdichte und durch die zu gebende Form hervorgerufen werden. Die Untersuchung erfolgt, wie schon mehrfach angegeben. In Betracht kommt bei den Zündungen hauptsächlich die Ermittelung der Brennzeiten.

III. Die Brennzeiten.

Die Einhaltung einer bestimmten Brenndauer ist in der Kunstfeuerwerkerei überall da nötig, wo Bränder, Lichter und Lanzen zu kombinierten Feuerwerksstücken zusammengestellt werden, wo sie in bestimmter Zeit einander ablösen oder entgegengesetzte Rotationen und dergl. hervorbringen sollen, überhaupt da, wo erst durch Zusammenwirken verschiedenartiger Feuerwerkskörper ein Ganzes (z. B. Wasserfälle, Sonnen aller Art, allegorische Figuren, Namenszüge usw.) gebildet werden soll. Weniger störend ist die genaue Einhaltung bei Raketen, auch wenn sie zusammen als Fächer usw. zu wirken haben, oder bei den in Schwärmerkästen zusammen in Wirkung tretenden Schwärmern, da sich aus der Satzkonstruktion und gleichmäßigen Verdichtung allein schon eine für diese Zwecke genügend genaue Brenndauer ergibt.

Die Brenndauer eines Satzes hängt ab:

1. von der Zusammensetzung des Satzes,
2. von dem Grad seiner Trockenheit,
3. von seinem Feinheitsgrad und der Innigkeit der Mischung,
4. von dem Grad seiner Verdichtung,
5. von der Größe der Brennfläche,
6. von der Größe der Ausströmungsöffnung und
7. von der Beschaffenheit des Hülsenmaterials.

Hieraus ergibt sich von selbst, daß nur das Arbeiten mit gleichmäßig zusammengesetzten Sätzen, gleichem den Wirkungen der einzelnen Sätze entsprechenden Hülsenmaterial und gleichmäßiges Laden der gleichartigen Feuerwerksstücke einen Erfolg sichert. Kleine Differenzen werden trotzdem vorkommen, doch können solche vernachlässigt werden, da sie beim Abbrennen der Feuerwerksstücke keine auffallenden Störungen verursachen. Die Feuchtigkeit der Sätze verzögert die Brenndauer sowohl durch sich selbst als auch durch Zersetzungen, welche sie beim Lagern der Feuerwerkskörper, insbesondere der mit Schwefel und Metallen gemischten Sätze, bewirkt. Die Größe der Ausströmungsöffnung kommt erst in Betracht und verzögert die Brenndauer, wenn sie unter $^1/_5$—$^1/_6$ der lichten Weite der Hülse selbst beträgt. Die Ermittelung der Brennzeiten erfolgt mit einer Sekundenuhr mit arretierbarem Zeiger, notwendig wird sie hauptsächlich bei kombinierten Feuerwerksstücken, welche verschieden zusammengesetzte Sätze haben. In diesem Fall kann man die Brenndauer durch die Satzhöhe regulieren, indem man für langsamere Sätze kürzere, für die raschen Sätze entsprechend längere Hülsen verwendet und ihre verschiedenartige Wirkung somit durch entsprechende Anordnung ausgleicht.

IV. Prüfung der Feuerwerkssätze auf Selbstentzündlichkeit.

Für die Feuerwerkerei in Betracht kommende Gemische mit pyrophorischen Eigenschaften sind z. B. feucht gewordene Gemische, die Eisenfeile und Schwefel enthalten, und bengalisches Feuer bestimmter Zusammensetzung.

Leuchtsätze aus Strontiansalpeter oder Barytsalpeter. Schwefel und Kaliumchlorat entzünden sich leicht selbst, oft schon nach wenigen Stunden; dies soll insbesondere der Fall sein, wenn die einzelnen Bestandteile vor dem Zusammenmischen scharf getrocknet sind und die Sätze offen an feuchtwarmen Orten herumstehen gelassen werden. Eine solche Entzündung ist zu vermeiden, wenn man diese Sätze aus reinen Materialien herstellt. Es ist dies jedenfalls ein besseres Vorbeugungsmittel als ein kleiner Zusatz von Schwefelantimon, wie ihn Clarke [1]) empfiehlt, oder wenn man, ähnlich wie man es mit den Nitrocellulosen

---

[1]) Dinglers Polytechn. Journal **183**, 164.

macht; eine kleine Menge Soda oder Kreide beimischt, um Säuren die als Verunreinigung im Schwefel oder in anderen Ingredienzien vorhanden sind, Gelegenheit zu geben, sich mit der Soda zu sättigen, um sie hierdurch gegenüber den Chloraten und Nitraten wirkungslos zu machen, ein Verfahren, das übrigens immerhin von einigem Nutzen ist, während die Wirkung eines Schwefelantimonzusatzes durchaus fraglich ist. Feucht gewordene Sätze sind nur vorsichtig und nicht mit anderen zusammen zu trocknen, da sie Neigung haben, zu entflammen. Auch Sätze mit Kupferoxyd sind der Selbstentzündung unterworfen; als Ersatz desselben wird kohlensaures Kupferoxyd empfohlen.

1. Zweifelsohne ist zur Prüfung auf Selbstentzündlichkeit der Dennstedtsche Apparat zu benutzen. Feuerwerkskörper sind in dem Apparat offenbar noch nicht geprüft worden, trotzdem glaube ich den Apparat beschreiben zu sollen, um ihn auch für diese Zwecke zu empfehlen. Durch Änderung der Versuchsanordnung wird man sicherlich zu einem Resultat kommen. Dennstedt[1]) empfiehlt zunächst für die Prüfung von Kohlen ein nach Art des Volhardschen Schießofens konstruiertes kupfernes Heizbad, einen länglichen, etwa 58 cm langen und 14 cm breiten Kessel von ellipsoidem Querschnitt mit etwas eingedrücktem Boden. Der mit Petroleum gefüllte Kessel besitzt oben, möglichst weit voneinander entfernt, drei tubulierte Öffnungen; die mittlere dient für das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer, die zweite zum Eingießen des Petroleums und die dritte zum Einsetzen eines Kühlers, der sowohl als Rückflußkühler als auch zum Abdestillieren überschüssigen Petroleums bis zu einer bestimmten Temperatur, für die nach zahlreichen Versuchen 135° und 150° z. B. für Kohlen gewählt wurden, dient. Erhitzt wird mit drei kleinen gleichmäßig unter dem Boden verteilten Bunsenbrennern. Durch die ganze Länge des Ofens laufen zwei auf allen Seiten von der Petroleumfüllung umgebene Heizröhren von 48 mm lichter Weite, in die zwei Messingröhren von etwa 1 mm Wandstärke genau eingepaßt sind, wodurch eine schnelle Wärmezuleitung von außen nach innen gewährleistet wird. Diese Messingröhren bestehen aus zwei Stücken, das eine, 49 cm lang, ist an beiden Enden mit Messingplatten verschlossen, von denen die eine in der Mitte ein 5,5 cm langes und 0,5 cm weites Messingrohr trägt, durch das der Sauerstoff[2]) eintritt; die Messingplatte am entgegengesetzten Ende hat in der Mitte eine Öffnung mit Schraubengewinde, in das ein kurzes, beiderseits offenes Messingrohr von 5 mm Weite hineinpaßt, das durch den Boden eines zweiten, dem erst beschriebenen langen Rohr ähnlichen, aber nur 7,5 cm langen Messingrohrs hindurchgeht und etwa 1,5 cm in dieses Rohr hineinragt. Das zweite Ende des weiteren Rohrs ist vorn offen, so daß man mit einem

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem., 21, 1826; 1908.

[2]) Ob Sauerstoff ein Zuleiter ist oder nicht, hängt von der jeweiligen Versuchsanordnung und von dem zu untersuchenden Material ab.

durchbohrten, nicht luftdicht schließenden Stopfen ein Thermometer so einsetzen kann, daß seine Kugel auf dem kurzen engeren Rohr aufsitzt, d. h. an der Stelle, wo der in dem langen Rohrende auf die gewünschte Temperatur vorgewärmte Sauerstoff in dies zweite Rohr, das als Kammer für die Aufnahme des auf Entzündungsfähigkeit zu prüfenden Stoffes dient, eintritt.

An dem herausragenden Ende des Thermometers ist die geringste etwa auftretende Temperaturerhöhung, und zwar gerade im Zentrum der Probe und dort, wo der zu prüfende Stoff zuerst mit dem Sauerstoff in Berührung kommt, abzulesen. Zur Füllung der Heizkammer genügen etwa 50 g Steinkohlen bzw. sonstiges Prüfungsmaterial. Es können mit dem Heizapparat in den beiden parallel liegenden Röhren immer zwei Proben gleichzeitig geprüft werden.

Zur Ausführung eines Versuchs wird zuerst der mit etwa 2 L. Petroleum gefüllte Kessel mit den drei Bunsenflammen erhitzt und aus abwärts gerichtetem Kühler das Petroleum bis zur gewünschten Temperatur abdestilliert, dann der Kühler aufgerichtet und das Petroleum in schwachem Sieden erhalten. Das in das Innere des Kessels bis in das Petroleum reichende Thermometer muß dauernd die gewünschte Temperatur anzeigen. Inzwischen ist in die auf das längere Rohr aufgeschraubte Kammer, während das Thermometer die Öffnung des Eintrittsrohrs verschließt, die Probe eingefüllt, schwach festgedrückt und die vordere Öffnung locker mit dem Korke verschlossen worden. Man führt das Rohr in das Kesselrohr ein, zieht das Thermometer so weit heraus, daß seine Quecksilberkugel eben vor die Eintrittsöffnung zu liegen kommt; man kann an der Gradeinteilung vorher bestimmen, um wieviel das Thermometer vorwärts zu ziehen ist, so daß die während des Füllens in das enge Zuleitungsrohr eintauchende Quecksilberkugel genau vor die Öffnung zu liegen kommt.

Trotz der guten Wärmeleitung des Metalls würde es jedoch sehr lange dauern, bis die ganze Probe durch und durch die gewünschte Temperatur erreicht hätte, andererseits darf mit der Einleitung des Sauerstoffs nicht zu früh begonnen werden, vor allen Dingen nicht, bevor die Feuchtigkeit vertrieben ist. Solange die Kohle noch einigermaßen feucht ist, steigt die Temperatur nicht über 100°; wollte man in dieser, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt längeren oder kürzeren Periode schon mit der Oxydation beginnen, so würde dabei auch eine unkontrollierbare Menge der Oxydationswärme für die Verdampfung des Wassers verbraucht werden und für die Erwärmung der Kohle verloren gehen. Man trocknet daher in einem langsamen Kohlendioxydstrom und erreicht dadurch gleichzeitig eine schnellere Erwärmung ohne schon beginnende Oxydation.

Sobald das Thermometer in dem zu prüfenden Material z. B. auf etwa 110—115°, wenn man bei 135° prüfen will, oder auf 130—135°, wenn bei 150° geprüft werden soll, gestiegen ist, ersetzt man den Kohlendioxydstrom durch Sauerstoff und liest nun die Temperaturen in bestimmten Zeiträumen, je nach Schnelligkeit der Erwärmung etwa alle

5—10 Minuten, ab; Zeit und Temperatur werden notiert. Der Sauerstoffverbrauch ist auf etwa 2—3 L. in der Stunde eingestellt. Die Temperaturen steigen mehr oder weniger schnell. Die Geschwindigkeit gibt schon einen Anhalt für die Entzündlichkeit. Man erreicht zunächst meist die Temperatur des Bades, dann aber langsamer oder schneller eine sehr verschiedene Höhe, wobei die ganz unentzündlichen Kohlen dauernd unter Badtemperatur bleiben. Ist die Temperatur, zumal bei sehr entzündlichen Stoffen, in verhältnismäßig kurzer Zeit über die Temperatur des Bades gestiegen, und sieht man, daß sie stetig wächst, so wird der Sauerstoffstrom allmählich verstärkt. Es tritt dann gewöhnlich eine sehr lebhafte Temperatursteigerung ein, so daß man neben dem Apparat bleiben und mindestens alle 5 Minuten ablesen muß; ist die Temperatur z. B. bei Kohlen auf etwa 180° gestiegen, dann erfolgt gewöhnlich unter rapidem Steigen des Thermometers nach kurzer Zeit Entzündung; der Sauerstoffstrom ist dann alsbald abzustellen und das Thermometer schnell herauszuziehen.

2. Prüfung nach Meischmeier. Man erhitzt 5 g des Satzes auf dem Sandbad in einer Schale allmählich auf 100° C. Auf dieser Temperatur beläßt man ihn 2 Stunden lang. Wird er hierauf mit etwas Wasser benetzt, wie es bei der Bereitung von Leuchtkugeln der Fall ist, und dann wieder getrocknet, so soll er sich nicht von selbst entzünden.

Anhang:

Die Untersuchung des Leimes.

I. Zusammensetzung und Fabrikation des Leimes.

Leim, Leimfabrikation. — Leimgebende Körper oder Kollagene sind jene Gewebe der Wirbeltiere, die durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Leim verwandelt werden. Sie sind das eigentliche Bindegewebe, die Zwischenzellsubstanzen der Sehnen, Bänder, Knochen und des Dentins. Chemisch unterscheidet man zwei Leimsorten, den Knochenleim (Glutin) und den Knorpelleim (Chondrin).

1. Glutin, der Hauptbestandteil des technisch verwendeten Leimes, mit der Formel $C_{13}H_{20}N_4O_5$ quillt, ohne sich zu lösen, in Wasser auf, wird beim Erwärmen dünnflüssig und geht beim Erkalten in die bekannte Leimgallerte über. Durch Säuren und Alkalien wird Glutin schon in der Kälte gelöst. Kocht man Glutin anhaltend mit Wasser, so wird es peptonisiert (Leimpepton) und verliert seine Erstarrungsfähigkeit, d. h. es erstarrt in der Kälte nicht mehr zu einer Gallerte. Essigsäure, Ferrocyankalium und Salpetersäure fällen es nicht (Unterschied von den echten Eiweißkörpern). Das Glutin wird von den meisten Gerbsäuren aus seinen Lösungen gefällt, worauf die quantitative Gerbsäurebestimmungsmethode mittels Hautpulvers beruht.

2. Chondrin wird durch Kochen von reinem Knorpel mit Wasser gewonnen. Die erhaltene opaleszierende Flüssigkeit gelatiniert beim

Erkalten. Es ist durch verdünnte Mineralsäuren fällbar, löst sich aber im Überschuß des Fällungsmittels wieder; von einigen Chemikern wurde es als ein Gemenge von gewöhnlichem Leim und Mucin gehalten.

Der technische Leim wird nach der Art der verwendeten Rohstoffe hauptsächlich in Lederleim (Hautleim) und in Knochenleim unterschieden.

II. Eigenschaften und Prüfung des Leimes.

Die wichtigste Anwendung ist die zu Klebe- und Bindezwecken. Guter Leim muß sehr hart und sehr bruchfest sein, beim Aufschlagen einen hellen klappernden Ton geben, durchsichtig und rein und daher hell erscheinen; letztere Eigenschaft kann aber auch täuschen, indem die glashellen, dünn aufgegossenen, sog. Benzinleime in der Regel eine schlechte Ware vorstellen. Im kalten Wasser soll guter Leim nur aufquellen und viel Wasser aufnehmen, ohne sich zu lösen; das überstehende Wasser darf nicht übel riechen und keine nennenswerte Trübung erfahren. Guter Hautleim löst sich bei 50° vollständig. Zur Feststellung der Güte des Leimes sind verschiedene Prüfungsmethoden vorhanden; Lippowitz prüft die Tragkraft einer gelatinierten Leimlösung von bestimmter Konzentration und bei einer fortgesetzten Temperatur; Weidenbusch benutzt hingegen die Bindekraft selbst.

Flüssiger Leim. Solchen erhält man durch Behandeln von 100 Teilen Leim mit 140 Teilen Wasser und 16 Teilen Salpetersäure; er besitzt noch die Klebkraft des angewendeten Leimes, gelatiniert aber nicht. Für Zündmassen eignet sich dieser, ebenso wie der mit Essigsäure hergestellte flüssige Leim, nicht, und empfiehlt es sich, von der Verwendung aller dieser Produkte ganz abzusehen.

Guter Leim, wie man ihn für die Zündmassenbereitung braucht, ist gelblich bis hellbraun, nicht zu dunkel gefärbt, läßt sich schwer brechen, zieht keine Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet Tafeln, die an der Unterseite die Netzeindrücke zeigen. Der Bruch muß glasartig glänzend sein (ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Teile). In kaltem Wasser darf guter Leim nur aufquellen und selbst nach 48 Stunden noch nicht zerfließen. Bei 48—50° C wird der aufgequollene Leim flüssig; durch Kochen oder zu langes Erhitzen verliert der Leim an seiner Bindekraft.

Prüfung. Eine praktische Leimprobe besteht darin, daß man den Leim mit der Zunge prüft. Schmeckt er salzig oder sauer, so ist er für Zündmassen untauglich. Dasselbe gilt auch, wenn er bei längerem Anhauchen schlecht schmeckt. Ebenfalls zuverlässig ist die folgende Probe. Man legt eine genau abgewogene Menge trockenen Leimes 24 Stunden lang in kaltes Wasser, läßt ihn wieder trocknen und wägt abermals. Je näher er nun seinem ursprünglichen Gewicht kommt, desto besser ist er und umgekehrt. Die an die Beschaffenheit einer Leimsorte zu stellenden Anforderungen wechseln mit dem Zwecke, zu welchem der Leim verwendet werden soll. Bald wird vorzugsweise möglichste Geruchlosigkeit des Leimes gewünscht, bald kommt in erster

Linie die neutrale Beschaffenheit in Betracht, bald handelt es sich um die Trockenfähigkeit, bald wird das Hauptgewicht auf die Klebkraft einer Leimsorte gelegt. Da nun die Bestimmung der Klebkraft ziemlich schwierig ist, so hat Kißling [1]) folgende nicht zu umständliche Methode der Leimprüfung ausgearbeitet, welche es ermöglicht, auf Grund einer Reihe von leicht auszuführenden Bestimmungen ein Urteil darüber zu gewinnen, in welchem Grade die untersuchte Leimsorte brauchbar ist.

III. Kißlings Leimprüfungsmethode.

1. Die Wasserbestimmung. Mit Hilfe einer groben Holzraspel wird von den Leimtafeln eine gewisse Menge abgeraspelt, 10 g davon rasch abgewogen und bei 105° C 2—3 Stunden im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Alsdann zerreibt man die trockene Probe zu einem feinen Pulver, wägt davon 2 g ab und trocknet bei 105° vollends bis zum konstant bleibenden Gewicht. Es mag noch bemerkt werden, daß der Wassergehalt des Leimes meistens ein so hoher ist, daß der geraspelte Leim sehr merklich an Gewicht verliert, wenn man ihn einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Arbeitsraume stehen läßt.

2. Die Aschenbestimmung. Zur Ermittelung des Aschengehalts benutzt man zweckmäßig die zur Wasserbestimmung verwendete Substanz. Man verascht im bedeckten Platintiegel und gibt sofort die volle Hitze des Bunsenbrenners. Die Spuren von Mineralbestandteilen, welche bei diesem abgekürzten Verfahren der Veraschung etwa mit fortgerissen werden sollten, kann man vernachlässigen, da nur sehr beträchtliche Unterschiede im Aschengehalt bei der Leimuntersuchung Berücksichtigung verdienen. Die letzten, ziemlich schwer zu entfernenden Kohleteilchen verbrennt man am bequemsten durch wiederholtes Abkühlenlassen, Befeuchten und Glühen des Tiegelinhaltes, wie man dies auch sonst bei Aschenbestimmungen macht.

3. Qualitative Untersuchung der Asche. Die Beschaffenheit der Asche gibt in den meisten Fällen einen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage, ob ein Knochenleim oder ein Lederleim vorliegt. Die Asche von Knochenleim schmilzt in der Hitze des Bunsenbrenners, ihre wässerige Lösung reagiert meistens neutral, und in ihrer salpetersauren Lösung lassen sich Phosphorsäure und Chlor nachweisen. Wurde sehr stark geglüht, so findet man auf der Unterseite des Tiegeldeckels, eventuell auch am Rande des Tiegels Beschläge von Chloralkalien. Die Asche von Lederleim enthält sehr viel Ätzkalk, sie bleibt daher ungeschmolzen, reagiert stark alkalisch und erweist sich im allgemeinen als frei von Phosphorsäure und Chloriden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 11, 691; 1887; siehe auch Post, Chem.-techn. Analyse, Bd. II, S. 858, 1908.

4. Die Ermittlung der Alkalinität. 2 g Leim löst man in 18 g Wasser, setzt 40 g 99 proz. Alkohol zu, mischt gut, filtriert und titriert mit alkoholischer Natronlösung unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator.

5. Den Gehalt an freier Mineralsäure ermittelt man durch Titrieren der 10 proz. wässerigen Leimlösung mittels wässeriger Natronlauge unter Tüpfeln auf neutralem Lackmuspapier. Die jedesmal vor dem Tüpfeln zuzusetzende Menge NaOH soll 0,005 g H_2SO_4 entsprechen. Die Leimlösungen sind beim Titrieren auf ca. 30—40° zu erwärmen.

6. Die Bestimmung der freien und gebundenen flüchtigen Säuren. 30 g Leim werden in einem Rundkolben mit 80 g Wasser übergossen und zum Aufquellen einige Stunden beiseite gestellt. Man trifft dann eine Anordnung, welche es gestattet, aus der Leimgallerte die flüchtigen freien Säuren durch einen Wasserdampfstrom abzutreiben, wobei der Kolben zweckmäßig in ein Gefäß mit kochendem Wasser gebracht wird, um eine erhebliche Kondensation des eingeleiteten Wasserdampfes zu vermeiden. Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagiert, unterbricht man die Destillation und ermittelt den Säuregehalt durch Titration. Zur Abtreibung der gebundenen flüchtigen Säuren säuert man nunmehr den Kolbeninhalt mit Schwefelsäure stark an und destilliert in gleicher Weise ab. In vielen Fällen enthält das Destillat erhebliche Mengen schwefliger Säure, so daß es geboten erscheint, stets titrierte Alkalilösung vorzulegen. Die schweflige Säure kann durch Bromzusatz in Schwefelsäure übergeführt und gewichtsanalytisch bestimmt werden.

7. Die Bestimmung der Trockenfähigkeit. Man befreit wie oben die 10 proz. Leimlösung von den flüchtigen Säuren, jedoch ohne Zusatz von Schwefelsäure, und bringt sie durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150 g und erwärmt abermals bei aufgesetztem Steigrohr auf die Temperatur des kochenden Wassers, alsdann pipettiert man 10 ccm heraus und bringt sie in die Mitte eines Uhrglases von ca. 10 cm Durchmesser, so zwar, daß sich außerhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit demjenigen des Uhrglases zusammenfallen muß, kein Leim am Uhrglase befindet. Das Uhrglas wird vor dem Aufbringen des Leimes horizontal gestellt; man wähle dazu einen möglichst staub- und zugfreien Ort, dessen Temperatur keinen zu großen Schwankungen unterworfen ist. Die Veränderungen der Leimgallerte werden nun während der nächsten Tage beobachtet; es findet je nach der Trockenfähigkeit der Leimsorte ein schnelleres oder langsameres Eintrocknen der Gallerte vom Rande aus statt, und aus der Größe der nach einer bestimmten Zeit noch in der Mitte befindlichen weichen Scheibe läßt sich ein ziemlich zuverlässiger Schluß auf die bezeichnete Eigenschaft der betreffenden Leimsorte ziehen. Da der Vorgang des Trocknens durch den Feuchtigkeitsgrad und die Temperatur der Luft wesentlich beeinflußt wird, und eine Konstanterhaltung dieser beiden Faktoren sehr umständlich und schwierig sein würde, so erscheint es zweckmäßig, stets vergleichende Bestimmungen

auszuführen. Es empfiehlt sich also, zwei schon früher untersuchte Leimsorten, und zwar eine von sehr guter und eine zweite von schlechter Trockenfähigkeit, auf die angegebene Weise zu behandeln und neben den zu prüfenden Leimsorten als Vergleichobjekte aufzustellen. Nach einiger Erfahrung gelingt es leicht, ein ziemlich sicheres Urteil in der bezeichneten Richtung zu gewinnen.

8. Die Bestimmung fremder Stoffe. Um das vorliegende Prüfungsverfahren nicht unnötigerweise zu sehr zu komplizieren, schlägt Kißling nur eine annähernde quantitative Bestimmung der Gesamtmenge jener Substanzen vor, welche sich bei einer genügenden Verdünnung der Leimgallerte zu Boden setzen. Da eine Abscheidung derselben durch Filtration, selbst nach vorhergegangener Dekantation, mühsam und zeitraubend ist, so ermittelt Kißling, da es sich ja nur um vergleichende Bestimmungen handelt, das Volumen des Bodensatzes annähernd. Die sub 7 erwähnte Leimlösung (d. h. also 150 g = 10 ccm) wird mit heißem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten in einen 1000 ccm fassenden, mit Kubikzentimeterteilung versehenen Zylinder gebracht und nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durchmischen zum Absetzen beiseite gestellt. Das Volumen, welches der Bodensatz nach 24 stündigem Absetzen einnimmt, gibt einen Maßstab ab für die Menge der im Leim enthaltenen wasserunlöslichen „fremden Stoffe". Diese ist meistens sehr gering, bei manchen Leimsorten jedoch nicht unbedeutend. Diese Stoffe setzen die Klebkraft des Leimes jedenfalls herab, wenn sie, wie Kißling es in mehreren Fällen fand, zum größeren Teile aus organischer Substanz bestehen.

IV. Fahrions Methode der Fettbestimmung [1]).

10 g zerkleinerter Leim werden mit 40 ccm 8 proz. alkoholischer Natronlauge in einer Porzellanschale auf schwach kochendem Wasserbad unter fortwährendem Umrühren erwärmt, bis der Alkohol vollständig verjagt ist. War noch keine vollständige Lösung eingetreten, so wird der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Das Umwandlungsprodukt des Glutins sowie die Natronsalze der Fett- und Oxyfettsäuren lösen sich leicht auf, ein etwaiger Rückstand ist anorganischer Natur und löst sich beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure. Die angesäuerte Lösung wird etwa ½ Stunde bis nahe zum Kochen erhitzt, alsdann in einen Scheidetrichter gespült, nach dem Erkalten mit Äther tüchtig durchgeschüttelt und längere Zeit, am besten über Nacht, stehen gelassen. Hierauf wird die saure wässerige Lösung unten abgezogen, die ätherische Lösung, welche die Fettsäuren und die flüssigen Oxysäuren enthält, oben abgegossen. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen festen Oxysäuren werden in warmem Alkohol gelöst, die ätherische und alkoholische Lösung zusammen eingedampft, der Rückstand gewogen,

---

[1]) Chem.-Ztg. 43, 452; 1899.

verascht und wieder gewogen. Die Differenz ist Fett. Die so erhaltenen Zahlen stimmen unter sich befriedigend überein, sind aber aus zwei Gründen noch immer zu niedrig. Einmal wird das etwa noch im Leimfett enthaltene Glycerin nicht mitbestimmt; in zweiter Linie sind die Oxysäuren in angesäuertem Wasser nicht ganz unlöslich. Der hierdurch begangene Fehler ist aber nur ein geringer, und die erhaltenen Resultate sind durchweg höher als die nach der Kißlingschen Methode ermittelten. Beispielsweise wurden gefunden in einem braunen Tischlerleim nach Kißling 0,21 Proz., nach Fahrion 0,51 Proz., in einem nahezu weißen Hautleim nach Kißling 0,13, nach Fahrion 0,40 Proz. Fett.

Nach dem Kißlingschen Verfahren [1]) (Ausschüttelung der salzsauren Leimlösung mit Petroläther) soll nur diejenige Menge Fett gefunden werden, welche in Petroläther löslich ist. Auf das Verfahren wird verwiesen.

V. Unterscheidung von tierischem und vegetabilischem Leim nach F. Evers.

Über die Unterscheidung von tierischem und vegetabilischem Leim hat Dr. F. Evers [2]) eine Untersuchung veröffentlicht. Die Unterscheidung tierischen Leimes von Dextrinleim, Gummi und Mischungen aus Gummi oder Dextrin und tierischem Leim geschieht mit Fehlingscher Lösung, welche bei Anwesenheit von Gummi oder Dextrin beim Kochen reduziert wird. Der zu Klebzwecken und als Appreturmittel dienende sog. Pflanzenleim (Eiweißleim, Kleberleim), der aus Weizenkleber hergestellt wird, hat in seinen physikalischen Eigenschaften, aber auch chemisch viel Ähnlichkeit mit tierischem Leim, insbesondere mit minderwertigem Knochenleim. Er gibt, wie der tierische Leim, in wässeriger Lösung mit Tanninlösung eine starke gelatinöse bis käsige Ausscheidung, mit wenig Aluminiumsulfatlösung eine erhebliche flockige bis käsige Fällung, mit Bleiessig keine Veränderung. Im allgemeinen quillt und löst sich Pflanzenleim schwerer in Wasser, und die wässerige Lösung gelatiniert beim Erkalten schwerer als bei tierischem Leim. Eine zuverlässige Methode zur Unterscheidung beider läßt sich hierauf aber nicht gründen. Sowohl tierischer als auch Pflanzenleim geben in wässeriger Lösung mit konzentrierter Natronlauge einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst. Kocht man die Lösung einige Zeit und versetzt dieselbe mit Bleiessig, so entsteht bei tierischem Leim ein weißer oder doch nur schwach grauer, bei Pflanzenleim infolge größeren Gehaltes an Schwefel in der Regel ein schwarzer, selten ein grauer Niederschlag. Wässerige Pflanzenleimlösung gibt, wie alle Eiweißstoffe, mit Millons Reagens beim Erwärmen eine violettrote Färbung; jedoch verhält sich in vielen

[1]) Chem.-Ztg. 20, 698; 1896.
[2]) Chem.-Ztg. 31, 333; 1899.

Fällen minderwertiger tierischer Leim ebenso. Eine sichere und einfache Methode zur Unterscheidung tierischen und Pflanzenleimes ist folgende: Die Leimprobe (etwa 1 g) wird in Wasser (10 ccm), nötigenfalls unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, unter Erwärmen gelöst. Darauf setzt man einige Gramm Kochsalz oder Magnesiumsulfat unter Schütteln zu. Bei tierischem Leim bleibt die Lösung klar; Pflanzenleim dagegen wird fast völlig als voluminöser oder gallertartiger Niederschlag ausgefällt. Auch Gemische von tierischem und Pflanzenleim lassen sich auf diese Weise leicht und sicher erkennen.

VI. Physikalische Prüfungsmethoden.

a) Viskositätsbestimmung. Nach den von Fels [1]) ausgeführten Untersuchungen ist die Konsistenz des Leimes äquivalent der Qualität bzw. Bindekraft desselben. Nicht die Aufnahmefähigkeit für Wasser noch die Bruchproben geben verläßliche Anhaltspunkte für die Beurteilung des inneren Wertes eines Leimes, sondern hauptsächlich die Zähflüssigkeit der Gallerte. Leime, welche unter dem Einfluße von Kalk oder Säuren erzeugt wurden, werden unter gewissen Umständen, wenn eben der Kalk oder die Säure nicht in hinlänglichem Maße vor der faktischen Entleimung aus dem Leimgute wieder entfernt wurde, eine weniger konsistente Gallerte liefern. Die Zersetzungsprodukte, welche bei Anwesenheit von Kalk oder Säuren namentlich beim Kochen oder Dämpfen der leimgebenden Substanz entstehen, sowie jene, welche ein zu hoher Dampfdruck im Gefolge hat, vermindern die Konsistenz der Gallerte, ebenso wie ein fehlerhaftes Konzentrieren der Leimbrühe oder eine beginnende organische Zersetzung.

Alle diese Einflüsse, welche während der Fabrikation sich geltend machen, erkennt man in dem fertigen Produkt wieder, und wenn man den Grad der Konsistenz der aus einem solchen Leim erhaltenen Gallerte bestimmt, dann hat man auch ein richtiges Bild und einen genauen Maßstab für die Beurteilung der Qualität.

Die Ausführung der Methode ist äußerst einfach.

1. Wasserbestimmung. Die zu untersuchende Leimspalte wird zerschlagen; von der Bruchstelle werden mittels Feile, Raspel oder Messer 1–2 g Leimspäne hergestellt und diese zwei Stunden lang bei 100° getrocknet. 2. Herstellung der Probegallerte: ca. 100 g des zu untersuchenden Leimes bzw. die Teile jener Spalte, von welcher man die Späne abraspelte, werden in ein Becherglas von 500 ccm Inhalt gebracht und dieses mit ca. 400 ccm kaltem Wasser gefüllt; nach 24 Stunden wird der aufgequollene Leim im Wasserbade aufgelöst. Die Verdünnung geschieht in der Weise, daß, auf wasserfreie Leimsubstanz gerechnet, eine 15 proz. Gallerte resultiert. 3. Viskositätsbestimmung: Als Viskosimeter eignet sich das Englersche. Zunächst wird die Viskosität des Wassers bei 20° C bestimmt und als Einheit

[1]) Chem.-Ztg. 1901, S. 23.

genommen. Hierauf wird dieselbe Bestimmung mit der 15 proz. Gallerte bei 35° C vorgenommen. Die Ausflußzeit der letzteren, durch jene des Wassers dividiert, ergibt eine Zahl, die die Konsistenz des untersuchten Leimes anzeigt.

b) Ermittelung des Schmelzpunktes der Leimgallerte nach Kißling[1]. Kißling bringt je 15 g Leim und 30 g Wasser in kleine Kölbchen, läßt etwa 24 Stunden quellen und erwärmt dann bei aufgesetztem engen Steigrohr fünf Minuten im Wasserbade und schüttelt unter Verhütung von Schaumbildung bis zur völligen Lösung des Leimes. Mit der auf etwa 40° abgekühlten Leimlösung beschickt er kleine, mit einer ringförmigen Marke versehene, mit Korkstopfen zu verschließende zylindrische Glasgefäße von etwa 65 mm Länge und genau 18 mm lichtem Durchmesser und bringt diese in einen Behälter, dessen Boden ein Messingsieb bildet, über dem zwei mit je sieben Löchern versehene Zwischenböden angeordnet sind. In der Mitte befindet sich ein das Thermometer enthaltender Zylinder, dessen Füllung aus einer konzentrierten (1 : 1) Lösung besten Lederleimes besteht. Den so beschickten Behälter läßt er während einer Stunde in Wasser stehen, dessen Temperatur unterhalb 5° gehalten wird. Dann legt er die Zylinder schnell in einen besonders konstruierten Thermostaten, dessen Wasser auf einer Temperatur von 50° C gehalten wird, und ermittelt den Schmelzpunkt der Leimgallerte, d. h. den Wärmegrad, bei dem die Oberfläche der Gallerte sich zu neigen, also aus der lotrechten in die wagerechte Ebene überzugehen beginnt. Die Lage der Zylinder ist aber horizontal. Näheres in Posts Chem.-techn. Analyse, Bd. II, S. 857.

c) Ermittelung der Bindekraft nach Setterberg[2]. Setterberg tränkt Streifen ungeleimten Papiers mit einer Leimlösung von bekanntem Gehalte, entfernt den überschüssigen Anteil der Lösung durch Pressen zwischen Fließpapier und bestimmt nach dem Trocknen der mit Leim imprägnierten Streifen die Bindekraft des Leimes durch Zerreißversuche mittels der Papierprüfungsmaschine.

d) Prüfung auf Bindekraft nach Weidenbusch. Das Weidenbuschsche Verfahren[3] gibt verläßliche Resultate. Vollkommen egale prismatische Gipsstängelchen von 9,2 cm Länge, 4 mm Querschnittseite und 1,7 g Gewicht werden in Leimlösungen getaucht, 5 Minuten darin belassen, dann herausgenommen und an der Luft getrocknet. Hierauf legt man sie auf einen horizontal befestigten Eisenring, so daß sie gewissermaßen einen Durchmesser desselben darstellen, hängt in der Mitte des Stängelchens ein Schälchen auf und legt Gewichte auf, bis das Stängelchen durchbricht; je besser die Leimsorte, desto höher das Gewicht, das das Zerbrechen bewirkt. Es gelang auch der experimentelle Nachweis, daß die Klebe-

---

[1] Post, Chem.-techn. Analyse, Bd. II, S. 856.
[2] Post, Chem.-techn. Analyse, Bd. II, S. 857.
[3] Hanausek, Luegers Lexikon der ges. Technik, Bd. VI, S. 136.

kraft des Hautleimes zu der des Knochenleimes wie 1,5 : 1 sich verhält; ferner, daß der Kalbskopfleim alle anderen Hautleimsorten übertrifft; die folgende lehrreiche Tabelle liefert hierfür die Beweise [1]):

Leimsorten	Zerreißungs-Gewicht Gramm	Aussehen der Bruchfläche
Leim aus mazerierten Knochen von Saybusch	291,5	gleichmäßig, quadratisch, eben, feinkörnig
Russischer Leim aus Böhmen .	304,4	do.
Saybuscher Leim, Lyoner Fasson	351,2	etwas schief, körnig
Russischer Leim von A. Michl, Rehberg	434,2	uneben, mit hervorstehenden scharfen Rändern
Kölner Leim von A. Michl, Rehberg	434,2	do.
Leim aus Kalbsköpfen von Saybusch, Lyoner Fasson . . .	483,7	do.
Ein nicht in Leimlösung getauchtes Gipsstängelchen brach schon bei	103,2	ziemlich gleichmäßig, feinkörnig.

Die chemische Prüfungsmethode nach Graeger und Risler-Beurat gibt keine allgemein brauchbaren Resultate. Nach Hanausek[2]) betrug der Glutingehalt der untersuchten Leimarten über 70 Proz.

VII. Leimsorten des Handels.

Tischlerleim ist sowohl Haut- als Knochenleim, wohl auch ein Gemisch von beiden. Kölner Leim ist bester und reinster Hautleim, wegen seiner hohen Klebekraft sehr gesucht. Der Vergolderleim ist mit Chlor gebleichter Kölner Leim in dünneren Lamellen. Patentleim ist reiner, tiefbrauner Knochenleim in dicken Tafeln, ohne Netzeindrücke, im Wasser stark aufquellend, dient auch zu Imitationsmassen, Knopfwaren u. a. Klärleim, aus Knochen in dicken, schwachgefärbten Tafeln erzeugt, dient an Stelle der Hausenblase als Klärmittel für Wein und Bier. Mundleim ist eine bessere, mit Citronenessenz aromatisierte und mit Zucker gesüßte Knochenleimsorte. Russischer Leim, eine durch Zusatz von Bleiweiß, Zinkweiß, Permanentweiß, Kreide undurchsichtig gemachte, schmutzigweiß oder bräunlichweiß gefärbte Kölner Leimsorte; es wird aber auch Knochenleim hierzu genommen. Eine Verbesserung der Klebekraft wird durch die Zusätze nicht erzielt.

Appretur- und Pergamentleim sind wertvolle, der Gelatine nahestehende, reine Hautsorten, der letztere kommt als Gallerte, in

---

[1]) Hanausek, T. F., Ergebnisse einiger Leimproben, Zeitschr. f. landwirtsch. Gewerbe 1883 und Zeitschr. des allgem. österr. Apotheker-Vereins 1883, S. 308,

[2]) Hanausek, T. F., Ergebnisse einiger Leimproben, Zeitschr. f. landwirtschaftliche Gewerbe 1883 und Zeitschr. des allgem. österr. Apotheker-Vereins 1883, S. 308.

Fläschchen verpackt, meist mit einem Alaunzusatz, in den Handel. Flandrischer Leim, dünne gelbgefärbte Blätter, an beiden Seiten festonartig eingezogen, zur Erzeugung von Leimfarben und als Appreturmittel. Pariser Leim, Hutmacherleim [1]), schlechte, dunkelbraune, undurchsichtige, fast immer weiche, übelriechende Sorten, wegen der hohen Hygroskopizität in der Hutmacherei beliebt. Flüssiger Leim; in 100 Teilen Essigsäure werden 38 Teile Leim gelöst; die Lösung bleibt als solche erhalten. Ein mit Salpetersäure erzeugtes Präparat ist als Dampfleim, und zwar als russischer heller und dunkler Dampfleim bekannt. Glycerinleim wird durch Lösung von Leim in Glycerin (in der Wärme) hergestellt; geringe Zusätze von Glycerin zu gequollenem Leim geben der Gallerte Elastizität, machen sie kautschukartig und zu Hektographenmasse verwendbar. Chromleim bildet entweder Gemische von Leim mit Kalium- oder Ammoniumbichromat oder solche von Leim mit Chromalaun. Erstere sind nach dem Eintrocknen in Wasser unlöslich. Man benutzt sie zum Kitten von Glas, Porzellan, Eisen, zum Appretieren und Wasserdichtmachen von Zeugen, zu photographischen Zwecken.

---

[1]) Valenta, E., Die Klebe- und Verdickungsmittel, Kassel 1884, S. 123.

Gasfabrikation, Ammoniak.

Von

Dr. Otto Pfeiffer,

Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg.

Allgemeines.

Aus der Aufeinanderfolge der im Fabrikationssystem des Gasanstaltsbetriebes sich vollziehenden Prozesse ergibt sich die Einteilung der hier nötig werdenden chemisch-technischen Untersuchungen in ungezwungener Weise. Der Betrieb des Retortenofens bei Kohlengasgewinnung erheischt Untersuchung des zur Beheizung dienenden Brennmaterials, sei es, daß dieses in Gestalt von Kohle oder Koks auf dem Rost, sei es, daß es indirekt nach der Verwandlung in Generatorgas verbrannt wird. Nächst der Ermittelung des Heizwertes, welcher hier in erster Linie in Frage kommt, ist in bezug auf den Ofenbetrieb die Kenntnis der Temperaturverhältnisse im Ofengewölbe, den Retorten und den Feuerzügen von Bedeutung, da diese einerseits Aufschluß geben über die gleichmäßige Verteilung der Wärme, Intensität und Stetigkeit derselben, anderseits, in Verbindung mit Rauchgasanalysen, über die durch die abziehenden Schornsteingase bedingten Wärmeverluste. Auch die Kontrolle der Schieberstellung bzw. die Ermittelung der in den einzelnen Teilen und Zügen des Ofens herrschenden Zugverhältnisse kann zum Gegenstand nutzbringender Untersuchung werden.

Als Rohstoff bietet naturgemäß das Vergasungsmaterial, insbesondere die Gaskohle, das größte Interesse. Ihre vollständige Analyse vermag hinsichtlich der Tauglichkeit zur Gasfabrikation manche wertvolle Anhaltspunkte zu bieten; doch wird zur ausschlaggebenden Bewertung stets der praktische Vergasungsversuch herangezogen werden müssen. — Nächstdem haben Bedeutung die Prüfung von Benzol und Karburieröl für kalte sowie von Gasöl für warme Karburation des Wassergases.

Die Zusammensetzung des Gases wird verschiedentlich zum Gegenstand der Untersuchung. Schon für die Kontrolle des Ofenbetriebes leistet die Analyse schätzbare Dienste, indem die Generatorgase sowohl wie ihre Verbrennungsprodukte nach den bereits im einleitenden Absatz gegebenen Andeutungen zu untersuchen sind. Von

Produktionsgasen kommen in Betracht: Kohlengas (Rohgas und Straßengas), Holz- und Torfgas, Ölgas, Wassergas (Blaugas und Leuchtwassergas), Mischgas (Dowsongas). In der Reinigung begriffenes und fertiges Produktionsgas ist im allgemeinen nach ein und denselben Regeln zu analysieren. Gewisse verunreinigende Bestandteile, die im Rohgas vornehmlich zu bestimmen sind, werden mittels derselben Methoden auch im Straßengas nachgewiesen. Eine Schranke zwischen beiden Arten von Gasen im Hinblick auf die Untersuchungsmethoden aufzustellen, wie von seiten anderer Autoren geschehen ist, empfiehlt sich um so weniger, als dann auch für die Abarten des Kohlengases und für Wassergas eine Unterscheidung der Untersuchungsmethoden zu verlangen wäre, was füglich unterlassen werden kann. Wir werden uns also auf ein einziges Kapital über „Gasanalyse“ beschränken, in welchem alles über den Gegenstand Wissenswerte zu finden ist.

Der Analyse schließt sich die Bestimmung des Heizwertes, des spezifischen Gewichtes und der Leuchtkraft des Gases an, womit die Eigenschaften desselben nach allen Richtungen bestimmt sind.

Unter den Abschnitt „Leuchtkraft“ fällt auch die Bewertung von Brennerkonstruktionen und von Gasglühlichtkörpern (Strümpfen). Die Güte der letzteren wird jedoch nicht allein nach der Leuchtkraft, sondern noch nach der Seite der Schwere, Formbeständigkeit und der Festigkeit gegenüber Erschütterungen zu bemessen sein. Die Prüfung der zur Glühlichtherstellnug gebrauchten Leuchtsalze schließt sich diesem Kapitel ungezwungen an.

Ferner bedarf das zur Absorption des Naphtalins aus dem Rohgas gebrauchte Anthrazenöl der Prüfung auf seine Brauchbarkeit. Die Naphtalinwaschung selbst ist ohne dauernde chemische Überwachung kaum möglich.

Als Nebenerzeugnis der Gasfabrikation besitzt die gebrauchte Reinigungsmasse einen ziemlich beträchtlichen Verkaufswert durch ihren Gehalt an Cyanverbindungen, welcher Bestandteil besonders sorgfältig zu bestimmen ist. Für die Betriebsaufsicht kann die periodische Feststellung ihres Gehaltes an Schwefel, Rhodan und Ammoniak von Nutzen sein, wenn man die Wirkung der Masse in den Reinigerkästen genauer verfolgen will. Frische Masse ist zu prüfen auf ihren Gehalt an wirksamem Eisenoxydhydrat, auf Größe der Schwefelwasserstoffabsorption und auf Volumgewicht.

In entsprechender Weise ist Cyanschlamm aus der sog. nassen Reinigung zu prüfen auf Cyan- und Ammoniakgehalt, im Interesse des Betriebes und für den Verlauf der ausgebrauchten Füllung der Wäscher.

Im Gaswasser ist vornehmlich festzustellen die Grädigkeit und der Ammoniakgehalt. In selteneren Fällen wird eine Bestimmung der sauren Bestandteile erwünscht sein.

Die Gaswasseruntersuchung lenkt hinüber auf die Verarbeitung dieses Nebenproduktes auf Salmiakgeist und Ammoniaksalze, mit deren Herstellung sich größere Gasanstalten selbst befassen. Zur Destil-

lation des Wassers mit Kalk behufs Abtreibung des Ammoniaks bedarf es der Feststellung des Wirkungswertes von Ätzkalk sowie der Ermittelung des nötigen Kalkzusatzes zum Gaswasser. Fertiger Salmiakgeist ist auf seinen Gehalt sowie auf Reinheit zu prüfen; das nämliche gilt in bezug auf die Ammoniaksalze.

Die Untersuchung von Koks und Teer, als den wichtigsten Nebenerzeugnissen der Gasfabrikation, sollte an guten Durchschnittsproben aus längeren Betriebsperioden unter allen Umständen vorgenommen werden. Da der Gasanstaltsbetrieb selbst als ein hauptsächlicher Verbraucher von Koks auftritt, so ist dessen Untersuchung unter dem nachfolgenden Abschnitt „Ofenbetrieb“ abgehandelt. —

Mit dieser Aufzählung ist indessen die Reihe der in Gasanstaltsbetrieben vorkommenden chemischen Arbeiten noch keineswegs erschöpft; sie soll vielmehr lediglich als Richtschnur dienen zur Aufstellung eines bestimmten Arbeitsprogrammes, nach welchem der Chemiker seine regelmäßig auszuführenden Untersuchungen vornehmen, und das er unter Umständen seiner vorgesetzten Behörde vorlegen kann, sofern ihm daran gelegen ist, über die Art der nötigen Untersuchungen ein übersichtliches Bild zu entwerfen. Im übrigen sei jedoch davor gewarnt, daß ein aufgestelltes Analysenprogramm die volle Tätigkeit des Gasanstaltchemikers in Anspruch nehme, indem dieser — unter Voraussetzung des nötigen Eifers für die Sache und Triebes zu wissenschaftlichen Arbeiten — bei einigem Spielraum in der Verfügung über seine Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin viel nützlicher wirken kann als durch übermäßige Anhäufung von Untersuchungsergebnissen, die von einer gewissen Grenze ab einen nur mehr statistischen Wert besitzen. Die Fülle der sich im Gasanstaltsbetrieb geradezu aufdrängenden chemischen und physikalischen Arbeiten anderer Art, als der hier bezeichneten, ist groß genug, um dem ausgesprochen wissenschaftlich Beanlagten dauernd Anregung zu ersprießlichem Schaffen zu geben. — Nicht selten ist schon von vornherein dafür gesorgt, daß dem Gaschemiker auch Arbeiten von anderen Gebieten zufallen; so hat er im städtischen Amte häufig die auf die Wasserversorgung bezüglichen Untersuchungen vorzunehmen, wie überhaupt alle in den kommunalen technischen Betrieben auftretenden chemischen Fragen zu behandeln. Seiner beruflichen Ausbildung und speziellen Tätigkeit nach ist er wesentlich technischer Chemiker und als solcher zur Bearbeitung der in die städtischen Betriebe einschlägigen Fragen entschieden besser beeigenschaftet als etwa der Nahrungsmittelchemiker, mit dessen Rat sich einige Stadtverwaltungen begnügen.

Im übrigen sei als Beispiel für die Möglichkeiten der Betätigung eines Gasanstaltchemikers auf den Jahresbericht des Laboratoriums der Magdeburger Gas- und Wasserwerke, Journal f. Gasbel. 1908, S. 630, nebst den dort erwähnten früheren Berichten hingewiesen.

A. Ofenbetrieb.

Bei der modernen Kohlengasfabrikation kommen fast nur noch Generatorretortenöfen verschiedener Systeme in Anwendung, seltener Öfen mit Rostfeuerung und Perretfeuerung (mit Unterwindgebläse), welche man jedoch aushilfsweise gern heranzieht, da sie rascheres Anheizen des Ofens gestatten.

a) Fester Brennstoff.

Als solcher dient beim Generatorofen ausschließlich Koks, bei Rostfeuerung auch Schwarzkohle, bei Perretfeuerung Koksgrus. Wo eine Elementaranalyse zum Zwecke der Heizwertbestimmung erwünscht, kann nach den in Bd. I, S. 297 gegebenen Regeln, auf welche hier verwiesen sei, verfahren werden. Außer der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und etwa auch Stickstoff wird hierzu noch diejenige des Schwefels, der Asche und des Wassers (vgl. S. 224) erforderlich, um aus dem Unterschied der gefundenen Bestandteile gegen 100 den Sauerstoffgehalt ableiten zu können. Aus der gefundenen prozentischen Zusammensetzung des Brennstoffs berechnet sich dann dessen unterer Heizwert nach der Dulongschen Formel

$$81\,C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25\,S - 6\,aq.$$

(vereinbarte Formel des „Vereines deutscher Ingenieure"). — Die Heizwertberechnung gibt — entgegen den Behauptungen einiger Autoren — für Steinkohle und auch manche Braunkohlen durchaus richtige, mit den Ergebnissen guter Kalorimeter (Berthelotsche Bombe) übereinstimmende Werte, wie Bunte durch zahlreiche, aufs genaueste geführte Kontrollversuche endgültig nachgewiesen hat (Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. IV, S. 291). Allerdings bedarf es peinlich genauer Gesamtanalysen, insbesondere des Wasserstoffs; es sind mindestens zwei Analysen mit befriedigender Übereinstimmung (bis auf 0,2 Proz.) zur Ausführung zu bringen.

Kalorimeter. Auf alle Fälle genauer und viel einfacher ist der Heizwert durch die Verbrennungsbombe von Berthelot-Mahler zu bestimmen in der von Langbein empfohlenen Form, Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 1227 und 1259, insbesondere auch Chemiker-Zeitung 1909, S. 1055. Es ist eine Vereinfachung, wenn man den Brennstoff in Pulverform in ein Platintiegelchen einwiegt, das man sodann mittels einer Öse, die in seinen oberen Rand geschlagen wurde, an dem einen Elektodenstift des Bombendeckels aufhängt. So können leicht 1 g Schwarzkohle oder 2 g Braunkohle (Landkohle) verbrannt werden, ohne Wasserverlust beim Abwiegen.

Koks pflegt seiner schweren Brennbarkeit wegen äußerst fein pulverisiert (gebeutelt), mit gewogenen Mengen Naphtalin oder dergl.

Körpern von bekanntem Heizwert vermischt, und dann mit mindestens 25 at Sauerstoff verbrannt zu werden. Das macht natürlich die Untersuchung weitläufig und recht unsicher; was der Grund sein mag, daß man Heizwerte von Koks überhaupt nur selten zu Gesicht bekommt. — Ohne weiteres gelingt die Bestimmung nach dem Verf., wenn man den Koks in einer Kaffeemühle mahlt, etwa 1 g auf einem Näpfchen aus geglühter Asbestpappe (nach S. 227) abwiegt und dieses dann — an Stelle des zuvor genannten Platintiegelchens — mit einer Spirale aus Nickeldraht an der Röhrchenelektrode des Bombendeckels befestigt.

Von dem ermittelten oberen Heizwert zieht man zur Feststellung des unteren („praktischen"), welcher für Brennstoffe allein in Frage kommt, die Wärmemenge ab, welche für die Verdampfung des im Chlorcalciumrohr gewogenen Verbrennungswassers erforderlich ist (gleich Proz. $H_2O \times 6$ W. E.).

b) Generatorgase.

Das im Generatorschacht entwickelte Heizgas soll möglichst wenig Kohlendioxyd, dagegen um so mehr Kohlenoxyd (neben Wasserstoff) enthalten, namentlich dann, wenn der Generator nicht in den Ofen selbst eingebaut, sondern vor oder hinter demselben aufgestellt ist. Zur Entnahme der Gasproben bedient sich Verfasser eines ½ zölligen 1 m langen Eisenrohres, in welchem eine glasierte Porzellanröhre (Nr. 0,2008 der Berliner Porzellanmanufaktur) gelagert ist, die sich durch einen durchbohrten Kork verschieben läßt, welcher das eine Ende des Eisenrohres verschließt. Mit dem offenen Ende wird das Eisenrohr in die glühende Koksfüllung des Generatorschachtes gestoßen; dann kann man das Porzellanrohr nachschieben, so daß sein Ende frei zwischen den glühenden Brennstoff hineinragt.

Die Analyse selbst kann nach den im Abschnitt über „Technische Gasanalyse" (Bd. I, S. 233) gegebenen Regeln ausgeführt werden. Kohlenoxyd und Wasserstoff, auf welche es besonders ankommt, bestimmt man weit genauer und zugleich bequemer durch fraktionierte Verbrennung, entweder mit der Apparatur von Bunte oder mit der des Verfassers, unter Anwendung einer hochgeteilten Meßbürette. Näheres hierüber ist in dem folgenden Abschnitt C über Gasanalyse, Gang der Untersuchung IV, unter a) und d) nachzulesen. Es werden 100 ccm Generatorgas abgemessen und darin das Kohlendioxyd bestimmt. Dann werden 15—20 ccm Luft zu dem Gasrest gefügt und die Verbrennung über Palladiumasbest vollzogen (vgl. Unters. mittels der Bunte-Bürette unter a). Nach Messung der Kontraktion (c) wird die Verbrennungskohlensäure zur Absorption gebracht und so auch ihr Volumen gemessen. Es ist dann (vergl. unter C. III. a):

$$CO = CO_2;$$
$$H = \tfrac{2}{3}\,(c - \tfrac{1}{2}\,CO_2).$$

Der Heizwert des Generatorgases berechnet sich aus der prozentischen Zusammensetzung nach den später ausführlich noch zu gebenden Regeln.

c) Verbrennung im Retortenofen.

Eine der dankbarsten Aufgaben besteht in der Überwachung der Verbrennungsvorgänge im Generatorretortenofen, wobei es insbesondere darauf ankommt, daß die Verbrennung sich in einer der Theorie nähernden Weise vollziehe; d. i. ohne Mangel, aber auch ohne Überschuß an Sekundärluft. Nur in diesem Falle läßt sich mittels des gegebenen Heizgases die höchste Temperatur erzielen, da die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge innerhalb des kleinsten Raumes entwickelt wird [1]). Der erfahrene Praktiker ist allerdings in der Lage, auch ohne chemische Hilfsmittel über den Stand der Verbrennung nach der einen oder anderen Richtung hin Schlüsse zu ziehen. Die im Ofengewölbe und den Zügen herrschenden Temperaturverhältnisse — soweit sie aus der Glutfarbe durch das geübte Auge beurteilt werden können — sind ihm maßgebend für etwaigen Luftüberschuß, welcher abkühlend wirkt; größerer Mangel an Sekundärluft kann andererseits leicht erkannt werden an dem Erscheinen blauer Kohlenoxydgasflammen, die in den Zügen auftreten, sowie an der stärkeren Erwärmung der letzteren bis zum Schornstein hin. Genauen Aufschluß über den Zustand der Verbrennung kann indessen nur die Gasanalyse erteilen. Diese bietet außerdem die Möglichkeit, durch gleichzeitige Probenahme von verschiedenen Stellen der Züge, etwa aus verschiedenen Höhen (Zonen) des Ofens, über den Zustand des Mauerwerks im Hinblick auf Dichtigkeit der Fugen zuverlässigen Anhalt zu gewinnen, da sich größere Undichtheiten durch sprungweise Zunahme des Sauerstoffgehaltes in den Verbrennungsprodukten verraten. Zur Veranschaulichung des Gesagten folgen hier die Rauchgasanalysen von einem längere Zeit im Betrieb gestandenen Retortenofen aus verschiedenen Höhen, vom Ofengewölbe, Zone 1, ab bis zum Schornstein, Zone 7, wodurch ebensoviele Phasen der Verbrennung bezeichnet werden:

Zone	Kohlendioxyd Proz.	Kohlenoxyd Proz.	Wasserstoff Proz.	Sauerstoff Proz.
1 (Ofengewölbe)	18,5	2,7	1,4	0
2	19,4	0,6	0,3	0
3 (Anfang der Züge)	19,3	0	0	0,3
4	18,4	0	0	0,6
5	14,0	0	0	6,4
6	7,2	0	0	13,0
7 (Schornstein)	7,2	0	0	13,2

Die Zone der neutralen Verbrennung liegt hier also zwischen 2 und 3, und da letztere im vorliegenden Falle die Stelle des Eintritts der Verbrennungsgase aus dem eigentlichen Ofenraum in den Anfang der Züge bezeichnet, so ist der für den Ofenbetrieb normale Zustand

[1]) Nach Bunte (Muspratt, Bd. IV, S. 311) läßt sich die theoretische Verbrennungstemperatur ausdrücken durch einen Quotienten, welcher die Verbrennungswärme im Zähler, die Wärmekapazität der gebildeten Produkte aber im Nenner hat: $T = \frac{W}{C}$.

vorhanden (Pfeiffer, Neutrale Verbrennung im Retortenofen. J. Gasbel. 1898, S. 605).

Die Mittel zur Ausführung der Analysen sind die nämlichen wie für die Generatorgasuntersuchung (unter b) [1]. Da die Versuchsreihe möglichst ein und der nämlichen Zeit der Probenahme entsprechen soll, so sind die Proben rasch hintereinander zu ziehen, etwa innerhalb einer Viertelstunde. Ihre vorläufige Aufbewahrung kann erfolgen in zylindrischen Glaskörpern von 150 ccm Inhalt mit nur 5 cm langen Rohransätzen. Die Verschlüsse (Gummischlauch mit Glasstöpsel) lassen sich durch Einölen mit Glycerin völlig dicht halten. (Verf. hat derartig gefaßte Gasproben nach achttägiger Reise in Untersuchung genommen; sie zeigten sich nicht durch die geringste Menge Luft verunreinigt.) Nachdem man das Kohlendioxyd bestimmt hat, bringt man den Sauerstoff mittels der Phosphorpipette zur Absorption. Seine Gegenwart macht sich alsbald durch das Auftreten von dickem Nebel in der Pipette kenntlich. In diesem Falle hat man nachher nicht auf Kohlenoxyd und Wasserstoff zu prüfen. Bei Ausbleiben der Nebelbildung muß man indessen auf Überschuß an brennbaren Gasen gefaßt sein, die durch Verbrennung über Palladiumasbest bestimmt werden. Es genügt zu dem Ende die Vermengung des Gasrestes mit 10—20 ccm Luft, die in der Bürette noch bequem Platz hat, und einmaliges Hin- und Herführen durch das erhitzte Palladiumasbeströhrchen. (Vgl. Generatorgase b, bzw. Gasanalyse C, III, b, 2, S. 246.)

Zur Untersuchung von Schornsteingasen (mit sicherem Luftüberschuß) bedient man sich am einfachsten des Apparates von Orsat mit nur 2 Pipetten (vgl. Bd. I, S. 253), deren eine jedoch, an Stelle der Pyrogallollösung, mit Phosphorstängelchen gefüllt ist, der besseren und augenfälligen Wirkung wegen.

Handelt es sich lediglich um Auffindung der neutralen Zone, so bedarf es nicht der vollständigen Rauchgasanalysen, sondern nur der nach Zonen fortschreitenden Prüfung auf Sauerstoff; wo dieser aufzutreten beginnt, ist die neutrale Verbrennung eben überschritten.

Diese Prüfung läßt sich nach dem Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 605) qualitativ recht einfach und schnell auf folgende Weise bewerkstelligen. Man schließt in ein Chlorcalciumrohr von etwa 30 cm Länge gelben Phosphor in Stangenform ein, so daß die Röhre bis zur halben Höhe damit angefüllt ist (Fig. 19). Die Einfüllöffnung verschließt man mit einem Kork, durch welchen ein U-Röhrchen führt. Da der Phosphor an der Luft verzehrt wird bzw. Feuer fangen kann, so bewahrt man die Röhre in einem Standglas unter Wasser auf. Beim Gebrauch hebt man sie jedoch aus dem Zylinder, so daß das Wasser ausläuft, verbindet das obere, ausgezogene Ende mit einem Saug-

---

[1]) Einer Abdichtung des in das Schauloch eingeführten Gasentnahmerohrs durch Lehm oder dergl. bedarf es nicht, sofern das Porzellanrohr einige Zentimeter über das eiserne Schutzrohr hinausgeschoben wird. Die eingesaugte Luft biegt dann mit dem Gasstrom vor der Probestelle ab.

apparat (Gummipumpe), unten das U-Röhrchen mit einem Gummischlauch, der seinerseits an die Porzellanröhre angeschlossen ist, deren man sich zur Entnahme von Gasproben bedient (S. 217). Es empfiehlt sich, die Röhre jetzt wieder in das Wasser zu stecken, um den Phosphor gegen die Ofenausstrahlung zu schützen. Man schiebt nun die Porzellanröhre durch eines der oberen Schaulöcher in den Zug und saugt die Verbrennungsgase durch den kleinen Apparat [1]); zuerst rasch, um ihn damit anzufüllen, dann langsam. Es wird nichts zu bemerken sein, sofern unverbrannte Gase im Überschuß vorhanden sind. Ein leichter Dampf, der sich jedesmal beim Ansaugen bildet, um langsam wieder zu verschwinden, hat nichts zu sagen; er wird durch die plötzliche Ausdehnung des im Rauchgase enthaltenne Wasserdampfes hervor gerufen (wie er auch jedesmal wahrgenommen wird, wenn man durch ein Glasgefäß zwecks Probenahme Rauchgas saugt); mit der nachfolgend zu beschreibenden Erscheinung hat er indessen nichts gemein und kann damit nicht wohl verwechselt werden. — Die Zonen werden nun der Reihe nach von oben nach unten durchprobiert, was für jeden Versuch einen Zeitaufwand von etwa 2 Minuten verursacht, bis man an die Stelle mit beginnendem Sauerstoffüberschuß gelangt. Dieser wird sich nun dadurch sehr deutlich zu erkennen geben, daß der Phosphor in Berührung mit den Verbrennungsgasen dicke, weiße Nebel von Phosphoroxyden bildet, welche die ganze Röhre anfüllen. Die gesuchte Zone der neutralen Verbrennung liegt also zwischen dieser Versuchsstelle und der vorangegangenen.

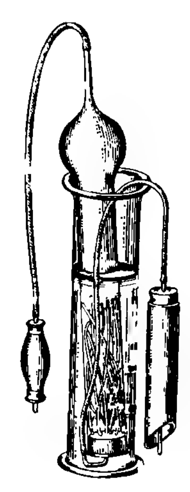


Fig. 19.

Es liegt auf der Hand, daß man mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung nicht nur die neutrale Verbrennungszone rasch auffinden, sondern daß man diese, unter Betätigung der Sekundärluftschieber, an jede beliebige Stelle des Ofens verlegen kann [2]).

Rygard (J. Gasbel. 1905, S. 329) ersetzt die vorbeschriebene Methode, da sie wegen der Empfindlichkeit des Phosphors nicht sehr bequem sei, durch Anwendung von Kohle, die mittels einer langgestielten Schaufel in das Guckloch des Ofens eingeführt wird. Wenn überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, so verbrennt die Kohle mit helleuchtender Flamme, und der zurückbleibende Koks glüht hell. Bei Gasüberschuß raucht die Kohle. Es muß aber sorgfältig darauf geachtet werden, daß das Guckloch mit einer Glasscheibe und Asbest abgedichtet wird. — Ein Vorzug gegen die vorbeschriebene kann dieser Methode nicht eingeräumt werden.

---

[1]) Vgl. Anmerkung auf voriger Seite.

[2]) Der Apparat kann fertig zusammengestellt bezogen werden von C. Desaga, Heidelberg.

d) Temperaturmessungen.

Die Feststellung der Hitzegrade in den einzelnen Teilen des Ofengewölbes, den Zügen, dem Schornstein sowie innerhalb der Retorten verleiht den Untersuchungen der Verbrennungsgase, im Anschluß an diese, erst rechten Wert, da die Temperaturen des Ofens die Wirkung des regelrecht sich vollziehenden Verbrennungsvorganges widerspiegeln.

Für Temperaturmessungen im Ofen leistet das thermoelektrische Pyrometer von Le Chatelier (Bd. I, S. 219) ganz vorzügliche Dienste. Zur Ersparung der sehr teuren und zerbrechlichen weiten Porzellanschutzröhre („d", l. c.) zieht Verf. die Schenkel des Elementes durch dünne Biskuitröhren (Röhre Nr. 0,2016 der Berliner Porzellanmanufaktur) und damit in ein 1 cm weites Eisenrohr, so daß nur die Verbindungsstelle der Drähte an dem einen Ende frei hervorragt. Im übrigen wird der Hohlraum der Röhre an diesem Ende mit Faserasbest fest zugestopft. Das Pyrometer gestattet so leichtes Hantieren; es hat auch nichts zu sagen, wenn sich die Eisenröhre im Feuer verbiegt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 390). — Gute Erfahrungen hat Verf. auch mit dem Wannerschen Pyrometer (Bd. I, S. 210; Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 715; 1902) gemacht, welches unbedingt die rascheste und sicherste Bestimmung der Retortentemperatur gestattet und nur den Nachteil besitzt, daß seine Anwendbarkeit auf Temperaturen über 900° beschränkt ist.

Die Temperaturen am Scheitel des Retortengewölbes können 1000 bis 1200° C betragen, im Schornstein 300—600°, je nach Konstruktion des Ofens. Durch richtige Verlegung der neutralen Verbrennungszone auf den Anfang der Züge erhält man die günstigste Verteilung der Wärme, derart, daß im Ofengewölbe möglichst hohe, im Schornstein möglichst niedere Temperatur herrscht. Es muß übrigens bemerkt werden, daß sich der Erfolg verbesserter Schieberstellung in den Temperaturen erst nach vielen Stunden ausspricht, weil der massige Bau des Ofens einem raschen Ausgleich hinderlich ist. Aus dem nämlichen Grund zeigen die meisten Öfen eine große Stetigkeit im Grad ihrer Erwärmung, die daher den mittleren Zustand des Ofens besser zum Ausdruck bringt als gelegentliche Analysen der Rauchgase, welche ständigem Wechsel unterworfen sind.

Die Temperaturen in den Retorten, welche im allgemeinen um 200—300° tiefer als die des umgebenden Ofenraums liegen, sind in mancher Hinsicht von Interesse. Die einzelne Retorte muß die für die Vergasung erforderliche Temperaturhöhe besitzen; Überhitzung durch Stichflamme ist andererseits mit Rücksicht auf die Dauer des Retortenmaterials zu vermeiden. Eine andere an den Ofenbau zu stellende Forderung besteht in der Möglichkeit, sämtliche Retorten gleichmäßig an der entwickelten Wärme teilnehmen zu lassen. Der Praktiker vermag aus der Glutfarbe der geöffneten Retorten über den Zustand der Erwärmung nach beiden Richtungen hin ziemlich sicher zu urteilen. Für genaue Temperaturmessungen kann man sich der kalorimetrischen

Verfahren bedienen, die auf der Erhitzung eines Metallkörpers von bekannter Wärmekapazität beruhen (vgl. Bd. I, S. 213 unter J); auch die Segerschen Schmelzkegel (Bd. I. S. 207) von Nr. 015—007 können hierzu Verwendung finden. Erstere Methode bietet den Vorzug, daß der ganze Versuch in etwa 1/4 Stunde zu Ende geführt werden kann, indem man den Metallkörper innerhalb der geschlossenen Retorte höchstens 10 Minuten zu belassen braucht, bis er die Temperatur angenommen hat. — Am einfachsten und sichersten lassen sich die Retortentemperaturen mit dem bereits erwähnten optischen Pyrometer von Wanner feststellen.

e) Zugmessungen.

Wertvolle Anhaltspunkte über den Zustand des Ofens in bezug auf Dichtheit des Mauerwerks bieten nebst den unter c) bezeichneten Rauchgasanalysen auch Messungen des Zuges im Verlauf der Abgaskanäle. Bei normaler Beschaffenheit wird der Zug vom Scheitel des Ofengewölbes bis zum Schornstein Zone um Zone stetige Zunahme erfahren. Wo dieses Verhältnis gestört ist, darf man auf inneren Bruch im Mauerwerk schließen, und es strömt dann Luft aus den Sekundärluftkanälen nach den Rauchgaskanälen. Die leichte Ausführbarkeit der Zugmessungen ermöglicht das rasche Auffinden derartiger Störungen, über deren Umfang man sich sodann mit Hilfe der Gasanalyse nähere Vorstellung verschaffen kann. Beispielsweise war der Zug in der linken Hälfte eines guten Ofens im Verlauf von 7 Zonen in Millimeter Wassersäule: 2,0—5,3—5,8—6,2—7,0—13,0—13,0; derjenige eines Ofens mit inneren Brüchen: 1,3—4,5—5,0—5,2—5,9—10,2—10,5.

Als Instrument für Zugbestimmungen empfiehlt sich das Péclet-sche Anemometer (Bd. I, S. 200), das Differential-Manometer von König (Bd. I, S. 198) oder der trockene Zugmesser von Hudler, Glauchau (Journ. f. Gasbel. 1893, S. 10).

f) Unterfeuerung (Brennstoffverbrauch).

Zur Unterhaltung gleichmäßiger Beheizung brauchen neue Rostöfen 20 bis 25 kg, Generatoröfen 10 bis 14 kg Koks auf 100 kg vergaster Kohle. Zur genauen Feststellung dieses Brennstoffverbrauchs — eine bei Abnahme neuer Öfen und für die Statistik wiederkehrende Aufgabe — ist gleichzeitig die Koksausbeute zu ermitteln. Die in die Mittelretorten geladenen Kohlen, mit deren Koks später der Generator gespeist wird, werden gewogen. Der Koks aus 2 bis 3 dieser Retorten wird beim Ziehen in einen tarierten, luftdicht verschließbaren Wagen gebracht und gleichfalls gewogen. Es ist dann nur noch die Anzahl der Retortenladungen aufzuzeichnen, welche für die Unterfeuerung verwendet wurden. Zu Beginn und Ende des mindestens 24stündigen Versuchs muß etwa die gleiche Menge Brennstoff im Feuerherd liegen. Beispiel. Retortenladung:

220 kg Gaskohle; Gesamtgewicht in 24 Std. bei einem 9 er Ofen und 6 stündiger Vergasungszeit: (9 . 24 . 220) : 6 = 7920 kg. Koksausbeute: 151,3 kg = 68,8 Proz.; unter den Retorten verheizt: 6 Retortenladungen Koks. Unterfeuerung somit 220 . 0,688 . 6 = 908,2 kg Koks = 11,5 Proz.

g) Wärmeverlust durch Abgase nach Bunte [1]).

Dem Kohlendioxydgehalt der Verbrennungsgase entspricht eine bestimmte theoretische Verbrennungstemperatur für jeden Brennstoff, deren Höchstwert bei neutraler Verbrennung erreicht wird, und die sich bei Luftüberschuß vermindert, ganz im Verhältnis des Kohlendioxydgehaltes der Abgase, so daß also dem letzteren eine bestimmte Anfangstemperatur T entspricht. Kennt man noch die Temperatur t der Abgase, so ist der Wärmeverlust durch den Schornstein $= \frac{t}{T}\ 100$. Der nachfolgenden Tabelle Buntes liegen die Anfangstemperaturen für Kohlenstoff zugrunde; dieselbe hat daher auch noch für Koksfeuerung Geltung. Indessen werden die Ergebnisse bei über 400° liegenden Abgastemperaturen mehr und mehr ungenau wegen zunehmender Dissoziation des Kohlendioxyds; praktisch kann aber bis zu einem Gehalt von 13 Proz. CO_2 mit der entsprechenden Anfangstemperatur gerechnet werden, während oberhalb dieser Grenze abgeleitete Werte nur zum Vergleich dienen können.

CO_2-Gehalt Proz.	Anfangs-temperatur Grad C	Diff. für 0,1 Proz. CO_2	CO_2-Gehalt Proz.	Anfangs-temperatur Grad C	Diff. für 0,1 Proz. CO_2
1	141	14	11	1490	13
2	280	14	12	1620	13
3	419	14	13	1750	13
4	557	14	14	1880	13
5	694	14	15	2005	12
6	830	14	16	2130	12
7	967	13	17	2255	12
8	1096	13	18	2375	12
9	1229	13	19	2500	12
10	1360	13	20	2625	12

Beispielsweise hat man in den Schornsteingasen festgestellt: CO_2 = 9,8 Proz. (Mittel aus mehreren Versuchen) und t = 385°; so ist der

$$\text{Wärmeverlust} = \frac{385 \cdot 100}{1334} = 28{,}9 \text{ Proz.}$$ [2]).

[1]) Journ. f. Gasbel. 1878, 62 und 1904, 315; ferner in Muspratts Chemie, IV. Aufl., 4. Bd., S. 299 ff.

[2]) Über anderweitige Berechnung des Wärmeverlusts Vergl. Bd. I, S 287.

B. Vergasungsmaterialien.

I. Gaskohle.[1])

a) Chemische Bewertung.

Eine zur Gasfabrikation geeignete Kohle muß viel und leuchtkräftiges Gas geben und einen gut verwertbaren Koks zurücklassen. Von den bekannten Kohlentypen bewähren sich daher im allgemeinen die unter dem Sammelnamen „Mattkohlen“ bezeichneten Sorten als Gaskohlen am besten.

Wasserbestimmung. 1 g Kohlenpulver wird in einem Wägegläschen 2 Stunden lang bei 110° getrocknet.

Elementaranalyse. Diese erfolgt nach den im Kapitel „Brennstoffuntersuchung“ (Bd. I, S. 297) gegebenen Regeln. — Es ist eine selbst in fachmännischen Kreisen viel verbreitete Anschauung, daß man aus der Elementaranalyse nichts über den Wert der Kohle zur Gasfabrikation aussagen könne, da die Analysen von Kohle ein und desselben Flözes untereinander innerhalb großer Grenzen schwankende Werte aufweisen; es soll überhaupt nicht möglich sein, durch wiederholtes Ziehen von Durchschnittsproben einheitliche Muster zu erlangen. Diese Einwände verschwinden sofort, wenn man aus den Kohlenanalysen den (für verschiedene Stellen eines Flözes allerdings wechselnden) Gehalt für Wasser und Asche ausscheidet und nur den Rest, also die reine Kohlensubstanz, nach prozentischem Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (+ N + S) ins Auge faßt. Auf solche Weise auf einheitliche Grundlage gestellte Analysen zeigen nun in der Tat überraschende Übereinstimmung für Kohlen derselben Herkunft, so daß sich deren Zusammengehörigkeit und ihr Charakter als Gaskohle an der Gleichartigkeit der chemischen Zusammensetzung unschwer erkennen läßt. Nach Bunte (J. G. 1888, S. 895), welcher diese Beziehungen zuerst klargelegt hat, enthalten die wichtigsten deutschen Gaskohlen durchschnittlich:

	auf 100 Teile Kohlensubstanz		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+ N + S)
Westfälische Gaskohle	85,39	5,44	9,17
Schlesische „	84,80	5,30	9,90
Saarbrücker „	84,45	5,43	10,12
Böhmische „	82,65	5,88	11,47
Sächsische „	82,38	5,74	11,88

Noch weiter geht Sainte-Claire Deville, indem er, auf Grund zahlreicher Vergasungsversuche an der Versuchsgassanstalt zu La Villette, sämtliche zur Gasbereitung verwendbaren Kohlen in 5 Gruppen klassifiziert nach Maßgabe ihres Sauerstoffgehaltes, dessen allmähliches Ver-

[1]) Vgl. auch „Feste Brennstoffe“, Bd. I, S. 289.

schwinden im innigsten Zusammenhang mit dem Alter der Kohle und damit zum Verhalten bei der Destillation steht [1]).

Die sehr mannigfaltigen Beziehungen der so gruppierten Kohlen zur Analyse, Ausgiebigkeit bei der Destillation und Eigenschaft des erzielten Gases sind in folgender Zusammenstellung, welche die Durchschnittswerte der Versuche umfaßt, zum Ausdruck gebracht (Pfeiffer, Das Gas, S. 78).

		I. Typus	II. Typus	III. Typus	IV. Typus	V. Typus
100 Tl. Kohlensubstanz enthalten	Sauerstoff	5,56	6,66	7,71	10,10	11,70
	Wasserstoff	5,06	5,37	5,40	5,53	5,64
	Kohlenstoff	88,38	86,97	85,89	83,37	81,66
	Stickstoff (rund)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Wassergehalt der lufttrockenen Rohkohle		2,17	2,70	3,31	4,35	6,17
Gesamtmenge der Destillationsprodukte		26,82	31,59	33,80	37,34	39,27
Koksausbeute		73,18	68,41	66,20	62,66	60,73
Gas in kg aus 100 kg Kohlensubstanz		13,70	15,08	15,81	16,95	17,00
Teer		3,90	4,65	5,08	5,48	5,59
Ammoniakwasser		4,58	5,22	6,80	8,62	9,86
Zusammensetzung des Gases in Volumprozent:						
Kohlendioxyd		1,47	1,58	1,72	2,70	3,13
Kohlenoxyd		6,68	7,19	8,21	9,85	11,93
Wasserstoff		54,21	52,79	50,10	45,45	45,26
Methan und Stickstoff		34.37	34,43	35,03	36,42	37,14
Schwere Kohlenwasserstoffe		3,27	4,01	4,94	5,58	5,54
Spezifisches Gewicht des Gases		0,352	0,376	0,399	0,441	0.482
Gasverbrauch bei gleicher Leuchtkraft		132,1	111,7	103.8	102,1	101,8

Hiernach sind die Kohlen vom Typus III (7,5—9 Proz. O) die besten Gaskohlen; sie liefern reichliches und gutes Gas sowie Koks von guter Beschaffenheit. Kohlen vom Typus I und II geben viel Koks, dagegen schlechtes Gas; Typus IV und V geben ein Gas von oft sehr großer Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechten Koks. — Übrigens dürfen die Ausbeutezahlen nicht verallgemeinert werden; sie können nur unter der Voraussetzung zum Vergleich dienen, daß die Betriebsweise immer die nämliche war.

Für die laufende Kohlenprüfung genügen meist nachfolgende Untersuchungen, wie sie Verf. im Journ. f. Gasbel. 1905, S. 713 eingehend beschrieben hat (vgl. auch Bd. I, S. 289). Die von jedem Wagen oder Kahn entnommenen guten Durchschnittsproben werden

[1]) Bis zu gewissem Grad hat später Drehschmidt (Journ. f. Gasb. 1904, S. 677) den Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Vergasungsergebnisse bestätigt; einige Ausnahmen werden von ihm namhaft gemacht.

auf einer Steinplatte mittels eines Betonstampfers gröblich zerstoßen, mindestens 2 Tage an der Luft ausgebreitet getrocknet und sodann in kleinerer Mischprobe in einer Kaffeemühle gemahlen. Von diesem Pulver lufttrockener Kohle dient je 1 g zur Untersuchung.

1. Verkokungsprobe. An Stelle der Bd. I, S. 291 beschriebenen, von Muck herrührenden und in den deutschen Ländern am meisten gebräuchlichen Verkokungsprobe führt man (nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 738) im westdeutschen Kohlenbezirk die „Blähprobe" aus, wobei man den Abstand zwischen Brennermündung und Tiegelboden von 3 cm auf 6—9 cm erhöht, aber im übrigen wie sonst verfährt. In Bochum verwendet man dazu Tiegel von etwa 22 mm Bodendurchmesser und 35 mm Höhe mit übergreifenden Deckeln, die in der Mitte eine Öffnung von etwa 2 mm besitzen, und stellt sie in der 18 cm hohen Flamme so, daß der Tiegelboden 6 cm über den Brenner kommt, der Tiegel sich also in der oberen Oxydationszone der Flamme befindet. Man erhitzt, bis über der Öffnung im Deckel kein Flämmchen mehr auftritt. Nach dieser „Bochumer" Methode bekommt man regelmäßigere, 2—3 Proz. niedrigere Resultate als nach der Muckschen, die außerdem im allgemeinen besser als die der letzteren mit den Vergasungsversuchen durch Destillation übereinstimmen.

Neuerdings wird von Constam (Journ. f. Gasbel. 1909, S. 896 und 926) der Vorschrift des American Committee on Coal Analysis das Wort geredet, und es wurde diese Vorschrift auf seinen Vorschlag von dem VII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London einstimmig angenommen. Sie lautet: „Man gibt 1 g der frischen, ungetrockneten, gepulverten Kohle in einen 20 bis 30 g schweren, mit dicht schließendem Deckel versehenen Platintiegel und erhitzt über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners sieben Minuten lang. Der Tiegel soll auf einem Platindreieck ruhen, und der Tiegelboden soll sich 6 bis 8 cm über der Brenneröffnung befinden. Die Flamme soll frei brennend reichlich 20 cm hoch sein, und die Bestimmung soll an einem zugfreien Ort ausgeführt werden. Von der Oberseite des Tiegels soll ein etwa vorhandener Beschlag abbrennen, aber die Innenseite soll mit Kohlenstoff bedeckt bleiben."

Trotzdem greift Beck (Journ. f. Gasbel. 1909, S. 960) wieder zum Bochumer Tiegel (aus Platin oder Porzellan) zurück, in welchem er etwa 5 g Kohle langsam abschwelt, so daß die entweichenden Gase nur eben entflammt werden können. Erst zum Schluß wird 1 Minute lang bei voller Flamme erhitzt. Die Ergebnisse stimmen untereinander wie bei keinem anderen Verfahren überein; sie weichen aber von denjenigen des großen Betriebes mehr ab.

2. Asche. Der nach 1 erhaltene Kokskuchen wird nach seiner Wägung direkt verascht, was nicht die geringste Schwierigkeit bereitet, wenn man ihn durch Rütteln des Tiegels in schräge Lage bringt und nun auch den Tiegel selbst in solcher Lage — fast wagrecht — auf dünnem Platindrahtdreieck oder einem sog. Glühring der vollen Hitze einer Bunsenflamme aussetzt. Deren innerer, dunkler Kegel soll dabei

die Bodenkante des Tiegels eben berühren. Dann ist die Veraschung unter allen Umständen schon in 1 Stunde beendigt. Der Tiegeldeckel ist im Augenblick abgeglüht. — Die Ergebnisse sind nach folgenden Beleganalysen zweier Kohlen zuverlässig:

Veraschung im Platinkästchen	6,78 Proz.	6,60 Proz.
„ der Koksprobe	6.80 „	6.66 „

3. Schwefel. Zur Bestimmung des gesamten, auch an die Asche gebundenen Schwefels bedient man sich einer der im Bd. I, S. 294 beschriebenen Methoden, von welchen die nach Eschka am gebräuchlichsten ist, etwa unter Anwendung einer vom Verfasser, Chem.-Ztg. 1904, S. 38, empfohlenen Vorrichtung zum Abhalten der schwefelhaltigen Verbrennungsgase aus dem Leuchtgas.

In den meisten Fällen erscheint aber nur diejenige Schwefelmenge aus der Kohle beachtenswert, welche in irgendwelcher Form in das Gas übergeht oder im Koks verbleibt und daraus beim Verbrennen als schweflige Säure freigemacht wird. Diesen verbrennbaren Schwefel bestimmt man entweder im Sauerstoffstrom durch Verbrennung der Kohle nach Bd. I, S. 294, oder besser in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche nach Hempel (Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. S. 329), welches Verfahren durch Gräfe (Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 616) verbessert und vom Verfasser weiter ausgebildet und vereinfacht worden ist (Journ. f. Gasbel. 1905, S. 714), wie folgt:

Als Unterlage für die zu verbrennende Kohle bereitet man sich ein wenig vertieftes Näpfchen durch Formen einer naßgemachten Scheibe Asbestpappe von etwa 35 mm Durchmesser, Trocknen und Ausglühen. Als Halter dient ein dicker Nickeldraht, dessen eines Ende in den Gummistopfen gesteckt ist, welcher später zum Verschluß der Sauerstoffflasche dient, während das herabhängende Ende zu einer Schleife und rechtwinklig umgebogen ist, so daß das Asbestnäpfchen darauf gestellt und mit dünnen Platinösen festgebunden werden kann [1]).

Zu den Versuchen selbst wird die auf einem tarierten Aluminiumblech mittels kleiner Hornschalenwage (Empfindlichkeit 0,005 g) abgewogene Kohlenprobe — 1 g grobes Pulver — in das Asbestnäpfchen geschüttet und daselbst etwas zusammengedrückt. Vorher war eine etwa 5½ l fassende gewöhnliche Flasche mit Sauerstoff gefüllt und mit einem Stopfen verschlossen worden, der seinerseits eine mit Glasstöpsel verschließbare Bohrung besitzt, durch welche ohne nennenswerten Gasverlust Flüssigkeit ein- und ausgefüllt werden kann. Dies erfolgt zunächst zur Befreiung der Flasche von noch anhaftendem Sperrwasser durch Ausspülen mit destilliertem Wasser, das mittels Schwefelsäure und Methylorange neutralisiert war [2]). Sodann steckt man durch die nämliche Öffnung die Spitze einer Pipette mit 25 ccm

[1]) Die einfache Vorrichtung sowie das weitere Zubehör kann auch fertig von H. Hörold, Magdeburg, Breiteweg 188, bezogen werden.

[2]) Destilliertes Wasser erscheint gegenüber dem genannten Indikator stets von alkalischer Reaktion, was im allgemeinen mehr zu beachten wäre.

$^1/_{10}$ N-Lauge (aus chemisch reinem Ätzkali), die man in die Flasche laufen läßt und daselbst durch Umschwenken auch über die Wände verteilt. — Um die Verbrennung einzuleiten, wird ein Stückchen Zündschwamm [1]) in die Kohlenprobe gesteckt und angezündet. Darauf bringt man sofort die Probe durch Vertauschen der Gummistopfen in die Sauerstoffflasche und dreht den Stopfen mäßig fest ein. Irgendwelche weitere Sicherung erscheint durchaus entbehrlich. In wenigen Minuten ist die Kohle zu reiner Asche verbrannt; wie Versuche zeigten, kann die Absorption der Verbrennungsgase schon nach ½ Stunde als beendigt betrachtet werden, und man kann zur Titration schreiten. Diese erfolgt am besten in der Flasche selbst, deren alkalischen Flüssigkeitsinhalt man mit Methylorange und $^1/_{10}$ N-Schwefelsäure zurücktitriert, unter gelegentlichem Umschwenken der Flasche. (Etwaige schweflige Säure würde dabei nur zur Hälfte ihres Wertes mittitriert; jedoch habe ich deren Auftreten bei Kohlenverbrennung niemals nachzuweisen vermocht und dementsprechend auch kein anderes Ergebnis erhalten, wenn anstatt der $^1/_{10}$ N-Lauge gestellte Natriumsuperoxydlösung für die Absorption verwendet wurde.) — 1 ccm Säureverbrauch entspricht rund 0,16 Proz. Schwefel.

Es hat sich herausgestellt, daß bei der Verbrennung der meisten Kohlen auch etwas Salzsäure entsteht, deren Menge für jede Sorte sogar typisch ist. Da sie mittitriert wurde, so muß sie besonders bestimmt und in Abzug gebracht werden, wie folgt:

Die der Verbrennungsflasche entnommene neutrale Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen gelber Kaliumchromatlösung (1 : 10) versetzt und mittels $^1/_{10}$ N-Silberlösung titriert (nach Mohr); dem Verbrauch von 1 ccm entspricht 0,003646 g Salzsäure oder, in Anwendung au die verbrannte Kohlenprobe, rund 0,16 Proz. Schwefel.

Auch die Stickstoffverbrennung erheischt eine Korrektur, da die gebildeten Stickstoffsäuren gleichfalls mittitriert worden sind. Ihre Mengen sind aber so gering und außerdem so wenig verschieden, daß mit einem konstanten Abzug von 0,018 Proz. Schwefel gerechnet werden kann, unter Verzicht auf besondere Bestimmung. (Über diese findet sich in der Originalschrift Näheres mitgeteilt.) Als Beispiele von Schwefelbestimmungen aus etwa 500 Proben seien die folgenden genannt:

	Gaskohle	Gaskohle	Schmiedekohle	Braunkohle
	Proz. S	Proz. S	Proz. S	Proz. S
Direkte Titration	2,09	1,49	1,46	0,62
Abzug für HCl	0,123	0,062	0,070	0,053
„ „ HNO_3	0,018	0,018	0,018	0,018
Verbrennb. Schwefel	1,95	1,41	1,37	0,55

[1]) Derselbe erwies sich bei besonderer Verbrennung von ½ g als vollkommen frei von Schwefel und Chlor.

Beweise für die Übereinstimmung mit den auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten Werten:

	Proz. S	Proz. S	Proz. S
1. Gewichtsanalytisch (nach Graefe)	1,52	1,56	1,20
2. Titrimetrisch (Verfasser)	1,55	1,61	1,24

Nach einer kritischen Studie Holligers über die vorhandenen Methoden der Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks (Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 496) gibt die vorstehend beschriebene bei Gaskohlen bis auf einige Hundertstel Prozent übereinstimmende Werte mit den von ihm als die besten angesprochenen Methoden, und auch er räumt ihr den Vorzug der Einfachheit und raschen Ausführbarkeit ein. Eine Schwefelbestimmung kann bequem in $^3/_4$ Stunden zu Ende geführt werden.

Teilanalyse („Immediatanalyse"). Die Ergebnisse der Untersuchung von Gaskohlen werden zweckmäßig wie folgt zusammengestellt (mit Beispielen).

a)	Koksausbeute	71,51	Proz.
b)	Asche	6,83	„
c)	Wasser	1,75	„
d)	Schwefel	1,78	„
	Hieraus berechnet:		
e)	Asche im Koks ([100. b]: a)	9,55	
	Ferner:		
f)	Fixer Kohlenstoff (a — b)	64,68	„
g)	Flüchtige Bestandteile (100 — a — c) . .	26,74	„
h)	Reine Kohlensubstanz (f + g)	91,42	„
	Darin enthalten:		
i)	Aschenfreier Koks ([100. f] : h)	70,74	„
k)	Flüchtige Bestandteile ([100.g] : h) . .	29,26	„

Für laufende Kohlenuntersuchungen kann man die Bestimmung des ohnehin nur wenig schwankenden Wassergehaltes umgehen, indem man von den getrockneten Proben ausgeht.

b) Versuchsgasanstalten.

Die Ergiebigkeit einer Kohle an Leuchtgas und Nebenprodukten kann mit Sicherheit nur durch Vergasung mit normalen Betriebsmitteln ergründet werden. Der Laboratoriumsversuch mit Miniaturgasanstalten (vgl. Journ. f. Gasbel. 1906, S. 741) ist wohl geeignet, brauchbare Vergleichswerte zu schaffen sowie rasch und leicht eine Gaskohle nach allgemeinen Merkmalen zu kennzeichnen; für ihr Verhalten im Großbetrieb wird er häufig versagen. Die Verhältnisse im kleinen sind zu verschieden von denen im großen. Man kann namentlich im Hinblick auf die Höhe der Temperaturen sowie ihre fortgesetzte Einwirkung auf die Kohle und ihre gas- und dampfförmigen Destillationsprodukte den Versuch nicht unter hinreichend gleichen Bedingungen führen. Außerdem zeigt sich erst im regelrechten Ofenbetrieb und meist erst nach längerer Probezeit das Verhalten der Kohle auch nach der Richtung der möglichen Ladegewichte, der Beschaffen-

heit des Koks, seiner Verwendbarkeit zur Unterfeuerung, nach der Neigung des Teers zu Verdickungen und sonstigen Betriebserschwerungen, sowie nach allen übrigen Merkmalen eines regelrechten Betriebs, die in ihrer Gesamtheit für die Verwendung einer Kohle zur Gasfabrikation ausschlaggebend werden können, ungeachtet der Höhe der Gasausbeute.

Als Versuchsgasanstalt kann nun entweder eine im kleinsten Umfang (mit 1 Retortenofen) erbaute selbständige Anstalt dienen, nach dem Vorbild der von Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 1904, S. 677) für die Berliner Gaswerke eingerichteten oder nach der mit allen Mitteln einer modernen Gasanstalt ausgestatteten „Lehr- und Versuchsgasanstalt des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner" (Journ. f. Gasbel. 1908, S. 553), oder aber es wird einfach eine einzelne Retorte eines im normalen Betrieb befindlichen Ofenblocks zum Zweck der Versuche vor der Vorlage abgezweigt und in Anschluß mit einem kleinen Reinigungssystem gebracht (vgl. Journ. f. Gasbel. 1898, S. 777). — Bezüglich der völlig dem Großbetrieb angepaßten Versuchsanordnung muß auf die Quellen verwiesen werden Zu bestimmen ist das für eine Beschickung eingetragene Kohlengewicht, die Gasausbeute, dessen Heizwert, spez. Gewicht und Leuchtkraft, die Menge des erhaltenen Teers, Gaswassers und Koks, sowie die Unterfeuerung (vergl. S. 222)

Wertzahl. Bezeichnet man die Gasausbeute aus 1 kg Kohle in Liter mit V, die Leuchtkraft (bei 150 l Stundenverbrauch) mit L, so ergibt sich eine Wertzahl $W = (V \times L) : 150$, der von einigen die Bedeutung einer nahezu gleichbleibenden Größe beigemessen wird, während andere dies wieder bestreiten (Journ. f. Gasbel. 1904, S. 682). So erhält man nach Bunte (Gaskursus, S. 10) aus der nämlichen Kohle, je nachdem bei Dunkelrotglut oder bei Orangeglut vergast wird: 23,3 cbm Gas von 20,5 HK Leuchtkraft, Wertzahl 18,51 im einen Falle, und 34,0 cbm Gas von 15,6 HK Leuchtkraft, Wertzahl 35,4 im anderen Falle. Doch begegnet man der Angabe dieser Wertzahlen in der Literatur nicht selten.

Größere Gesetzmäßigkeit scheint dem Produkt aus Gasausbeute mal Heizwert, das man als Kalorien-Wertzahl bezeichnen kann, zuzukommen, insbesondere, wenn man den kalorimetrischen Wert des Gases aus 1 kg Kohle auf reine Kohlensubstanz (vgl. S. 229) berechnet (Koppers, Journ. f. Gasbel. 1908, S. 1114 und „Het Gas" 1909, S. 77 und 163). Beispielsweise erhält man aus 1 t Gaskohle mit 1,28 Proz. Asche 297,1 cbm Gas mit 5978 W. E. oberem Heizwert, woraus sich die Wertzahl für 1 kg Kohlensubstanz zu $\frac{297{,}1 \times 5978 \times 100}{1000\,(100 - 1{,}28)} =$ 1799 W. E. berechnet; und es hätte nun nach Koppers als ausgemacht zu gelten, daß diese Zahl bei der nämlichen Kohle immer wieder erhalten wird, ungeachtet der mit der Ofentemperatur schwankenden Gasausbeute. — Nicht in Uebereinstimmung damit stehen die Ergebnisse der Karlsruher Lehr- und Versuchsanstalt (Journ. f. Gasbel. 1909, S. 750, Tab. IV).

Versuchsergebnisse. Ausführliche Angaben über Untersuchung von 68 Proben Gaskohlen englischer, westfälischer und schlesischer Herkunft teilt Drehschmidt im Journ. f. Gasbel. 1904. Taf. I mit. Neuere Ergebnisse veröffentlichte die Lehr- und Versuchsanstalt in Karlsruhe im Journ. f. Gasbel. 1909, S. 725 u. 745.

II. Gasöl für Ölgas und Leuchtwassergas.

Für die Herstellung von Ölgas, dessen Anwendung zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen durch Hängeglühlicht wieder allgemein wird, sowie auch für die Karburation des Wassergases auf heißem Wege dienen die sächsischen Braunkohlen-Teeröle (Paraffinöl), ferner Schieferöl sowie die zwischen Leuchtöl und Schmieröl stehenden Petroleumdestillate.

a) Vergasungsversuch.

Die Bewertung des Gasöls erfolgt, wie die von Gaskohlen, am sichersten wieder durch den praktischen Vergasungsversuch mittels eines der bekannten Ölgasapparate (vgl. Pfeiffer, Das Gas, S. 215; Gräfe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, 1908, S. 161), die ja an sich keine umfangreichen Anlagen darstellen. Doch führen hier schon nach älteren Beobachtungen, so von Spiegel (Journ. f. Gasbel. 1907, S. 45), ferner von Eisenlohr (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 676) auch Vergasungen im Umfang des Laboratoriumversuches zu recht brauchbaren und wenigstens gut vergleichbaren Ergebnissen. Ein zur Vergasung dienender Apparat von Wernecke (Journ. f. Gasbel. 1897, S. 281) hat daher ziemliche Verbreitung gefunden.

Eine Nachprüfung durch Hempel (Dissertation; auch Journ. f. Gasbel. 1910, S. 53 ff.) hat jedoch ergeben, daß der Werneckesche Apparat den Bedingungen der Temperaturkonstanz nicht genügt; daß man aber, wenn die Bedingungen anderweitig erfüllt werden, gut übereinstimmende Kalorien-Wertzahlen (vgl. S. 230) erhält. Bezüglich der Einzelheiten des von ihm zusammengestellten Ofens[1]) — im wesentlichen eine Eisenrohrretorte mit Thermoelement, beheizt durch sechs Pharosbrenner — ist auf die in jeder Hinsicht lesenswerte Originalschrift zu verweisen. — Die günstigste Vergasungstemperatur ergab sich als zwischen 745° und 790° liegend; Schwankungen innerhalb dieser Grenzen beeinflussen die Wertzahl nicht wesentlich. Das nämliche gilt für die Geschwindigkeit des Ölzulaufs, innerhalb der Grenzen von 25 %. Unter den Ergebnissen nimmt die Effektzahl die erste Stelle ein. Sie vertritt die Wertzahl in kg-Kalorien und ist demgemäß das Produkt aus Gasausbeute (in Liter aus 100 g Öl) und Heizwert, dividiert durch 1000. Weitere

[1]) Dieser kann, zufolge einer Anfrage des Verf., von der Firma M. Hempel, Westend-Berlin, bezogen werden.

Angaben beziehen sich auf Lichtstärke, Analyse, Sauerstoffverbrauch und spez. Gewicht des Gases sowie auf Teer- und Koks-Ausbeute. —

Von allen übrigen, im Rahmen von Laboratoriumsversuchen ausführbaren Feststellungen sind einige von verschiedener Seite als geeignet zur Bewertung des Gasöles bezeichnet worden, doch blieb bis in die let te Zeit keine dieser Beobachtungen unwidersprochen. Wenn ihnen jedoch die zugemutete Bedeutung als Wertmesser nun auch nicht oder doch nur unter gewissen Vorbehalten zukommt, so ist allen Untersuchungen nach irgendwelcher Richtung doch die Bedeutung nicht abzuerkennen, daß sie wertvolle Unterlagen zur Wiedererkennung eines einmal im praktischen Betrieb ausprobierten Öles abgeben. Hierzu können nach Wahl die folgenden dienen.

b) Heizwert und Wasserstoffgehalt.

Nach Spiegel (s. o.) ist als ein Wertmesser für die Güte des Öles dessen Wasserstoffgehalt anzusehen, als dessen untere Grenze 7 Proz. anzunehmen ist, während er sich bei amerikanischem Lampenöl, das sich am besten zur Gasbereitung eignen würde, bis auf 14,2 Proz. erhebt. Falls diese Beziehungen zutreffen, so kann auch der Heizwert zur Beurteilung des Öles herangezogen werden, weil er mit dem Wasserstoffgehalt steigt und fällt (Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1907, S. 508). Indessen wissen Roß und Leather (Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 602, nach Analyst 1907, S. 241) über bedenkliche Abweichungen von der Spiegelschen Regel zu berichten, und auch Hempel (Vergl. unter a) räumt ihr nur qualitativen Wert ein.

Beide Bestimmungen lassen sich verbinden, indem man in der Berthelotschen Bombe 0,6—0,7 g Öl, die man nach S. 216 in ein Platintiegelchen eingewogen hat, verbrennt. Man bestimmt so zunächst den oberen Heizwert und sodann, durch Auffangen des Verbrennungswassers im Chlorcalciumrohr, den unteren. Das hierbei gewogene Wasser, durch 9 geteilt, ergibt gleichzeitig den Wasserstoffgehalt.

c) Paraffine.

Nach Gräfe (Laboratoriumsbuch, S. 154) hat es sich gezeigt, daß die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit offener Kette, die sog. Paraffine, die meiste Gasausbeute gewähren, und man hat daher nach ihm einen gewissen Anhalt in dieser Beziehung, wenn man den in konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur löslichen Anteil, der die aromatischen Kohlenwasserstoffe ausmacht, feststellt. Diese, als der geringwertigere Teil, setzen also den Vergasungswert herunter. — Über die Bestimmung selbst vgl. dieser Bd. Mineralöle, Abschnitt Benzin.

d) Kreosot.

Größere Mengen sauerstoffhaltiger Körper setzen nach Müller (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 221) den Wert des Gasöles herab.

Außerdem unterscheiden sich manche Öle deutlich durch den Gehalt an diesen Körpern. Nach der von Krey angegebenen Kreosotbestimmung des sächsisch-thüringischen Mineralöl-Vereins (Muspratts Chem., 4. Aufl., Bd. 6, S. 1997) werden in einem 100 ccm enthaltenden Meßzylinder 50 ccm des Öles mit 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1.36 (gleich 38° Bé) etwa 5 Minuten geschüttelt. Man läßt absetzen, was durch Einsenken des Glaszylinders in warmes Wasser befördert werden kann. Es bilden sich 3 Schichten: oben das stark dunkel gefärbte Öl, unten die überschüssige Lauge, und in der Mitte eine tief schwarz gefärbte Zone von Kreosotnatron, deren Volum nach mehrstündiger Ruhe den Kreosotgehalt des Öles in Prozent direkt angibt, da es zur Hälfte aus dem gesuchten Bestandteil gebildet wird.

e) Schwefel.

Bei der Vergasung des Öles geht etwa 1/3 vom Schwefelgehalt als Schwefelwasserstoff in das Rohgas über, so die Reinigung belastend; nur ein ganz geringfügiger Teil verbleibt in organischer Bindung im gereinigten Gas. Etwa 2/3 des Schwefels finden sich im Teer wieder. — Verfasser bestimmt den Schwefelgehalt entweder durch Titration der in der Berthelotschen Bombe bei der Untersuchung nach b) zurückgebliebenen Schwefelsäure oder genauer mittels des Apparates von Drehschmidt zur Schwefelbestimmung im Gase (s. diese weiter unten, V h 2). Das Öl wird am Docht eines etwa 3 ccm fassenden Lämpchens, das man im Apparat befestigt, verbrannt, der Verbrauch durch Wägungen vor und nach dem Versuch festgestellt. Es hat nichts zu sagen, wenn das Flämmchen rußt, da hierbei kein Schwefel verloren geht.

f) Destillationsprobe.

Aus einem 150 ccm fassenden Fraktionierkolben mit 60 cm langem, 2 cm weitem Kühlrohr von etwa 20° Neigung (vgl. den Englerschen Apparat unter „Rohpetroleum“) werden 100 ccm des Gasöles destilliert. Abfallen des ersten Tropfens bezeichnet den Siedebeginn. Weiter werden die bis 200° sowie die bis 300° übergehenden Fraktionen in Volumprozent festgestellt. In der Minute sollen etwa 2,2 ccm überdestillieren; nach Erreichen der Grenztemperaturen entfernt man die Flamme einen Augenblick, so daß das Thermometer um mindestens 20° C sinkt, und erhitzt dann wieder bis zum Fraktionspunkt.

g) Flammpunkt. Brennpunkt.

In Rücksicht auf Feuersicherheit bei der Lagerung verdienen die Konstanten für Entzündlichkeit und Brennbarkeit, welche bei manchen Ölen bedenklich tief liegen, einige Beachtung. Zu ihrer Bestimmung genügt das Erhitzen im offenen Tiegel mit eingesetztem Thermometer, nach den von der preuß. Eisenbahnverwaltung für die Lieferungsbedingungen von Mineralöl erlassenen Vorschriften (siehe Mineralöle).

h) Spezifisches Gewicht.

Zweckmäßig bezogen auf $17\frac{1}{2}^{0}$ C. Korrektionsfaktor für $\pm 1^{0} = \mp 0{,}001$; durch Normalspindeln festzustellen.

Beispielsweise ergab galizisches Gasöl nach vorstehenden Untersuchungen: Spez. Gewicht 0,875, Flammpunkt 88°, Siedepunkt 102°, Brennpunkt 122°; bis 300° destillierten 58%; Schwefelgehalt 0,28 %; Heizwert: o. H. 10 860 W. E., u. H. 10 134 W. E.; Wasserstoffgehalt 13,43 %; Kreosot: Spur.

III. Karburieröl für kalte Aufbesserung.

a) Rohbenzol.

Das nach dem Vorschlag Buntes (Journ. f. Gasbel. 1893. S. 442) zur Aufbesserung des Steinkohlengases oder zur Karburation von Blauwassergas dampfförmig einverleibte Benzol soll möglichst wenig von den höher siedenden Homologen enthalten, um die Kältebeständigkeit zu sichern. Von den technischen Präparaten kann daher nur sog. 90 er Benzol Verwendung finden. von welchem bei der Destillation bis 100° mindestens 90 Proz. übergehen. Die restlichen 10 Proz. sollen noch unterhalb 120° destillieren.

b) Olefinhaltige Karburieröle (Gasolin, Karburin u. a.),

die z. B. als billige Abfallerzeugnisse bei der Fettgasverdichtung nach Pintsch erhalten und für kalte Aufbesserung in den Handel gebracht werden, sind gleichfalls der Destillationsprobe zu unterziehen, zur Feststellung der schwerer flüchtigen und daher minderwertigeren Bestandteile. Ein solches Öl enthält z. B. 70 Proz. Benzol, 15 Proz. Toluol, 5 Proz. höhere aromatische Homologe, 10 Proz. Homologe des Äthylens (Olefine).

Der Gehalt an Olefinen erhöht den Wert dieser Öle in Rücksicht auf die höhere Dampfspannung, welche es erlaubt, dem Gase mehr Dämpfe einzuverleiben als durch Benzol. Es verringert jedoch den Wert durch die geringere Leuchtwirkung. — Zur Bestimmung der Olefine dient die Bromprobe: 5—20 ccm des Öles werden in einem 200-ccm-Meßzylinder mit Bromwasser von bekanntem Gehalt 2 Minuten geschüttelt, das unangegriffene Brom mit gemessener Thiosulfatlösung übertitriert, mit KJ und Stärkekleister versetzt und mit $^{1}/_{20}$ N.-Jodlösung zurücktitriert. Man rechnet auf 1 g Bromverbrauch $\frac{1}{2}$ g Olefine (entsprechend rund 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Hexylen).

Beispiel: a) 10 ccm Bromwasser = 14,1 ccm $^{1}/_{20}$ N.-Thiosulfat = $14{,}1 \times 0{,}008 = 0{,}1128$ g Brom. b) 20 ccm Karburieröl, 2 Minuten mit 149 ccm Bromwasser geschüttelt. c) Zusatz von 26,9 ccm $^{1}/_{20}$ N.-Thiosulfat bis Entfärbung, dann KJ und Stärke, Titration mit 1,7 ccm $^{1}/_{20}$ N.-Jod bis Blaufärbung; zurücktitriert also $26{,}9 - 1{,}7 = 25{,}2$ ccm $^{1}/_{20}$ N.-Thiosulfat, entsprechend (nach a) $\frac{10 \cdot 25{,}2}{14{,}1} = 17{,}9$ ccm Bromwasser. d) Bromwasserverbrauch mithin $149 - 17{,}9 = 131{,}1$ ccm; nach a) $= 131{,}1 \times 0{,}01128 = 1{,}477$ g Brom, die Hälfte also 0,7385 g Olefine. e) Spez. Gew. des Karburieröles 0,835. Gehalt mithin

$$\frac{0{,}7385 \cdot 100}{20 \cdot 0{,}835} = 4{,}43 \text{ Proz. Olefine.}$$

C. Gasanalyse.

I. Allgemeines über volumetrische Gasanalyse.

Im allgemeinen werden die in größeren Mengen in Gasgemischen auftretenden Einzelbestandteile auf volumetrischem Wege, andere, meist nur in geringen Beträgen vorhandene Gasbestandteile dagegen durch gewichtsanalytische und titrimetrische Methoden (s. unter V) bestimmt.

Wir verdanken die wissenschaftliche Grundlage der volumetrischen Gasanalyse den klassischen Arbeiten von Rob. Bunsen („Gasometrische Methoden"), dessen Methoden von anderen ergänzt und namentlich durch Schaffung geeigneter Apparate für die Bedürfnisse der Technik brauchbar gemacht worden sind. Im Hinblick auf deren Verwendbarkeit für gastechnische Arbeiten kann hier wieder unterschieden werden zwischen solchen Methoden, die mehr zur laufenden Betriebskontrolle dienen, wie zur Analyse von Rauchgasen und Feuerungsgasen, wobei es auf die größte Genauigkeit nicht ankommt; und andererseits kommen die Methoden zur vollständigen Analyse von Gasgemischen, wie Leuchtgas, in Betracht, bei welchen man schon weitgehende Schärfe der Ergebnisse verlangen muß, unbeschadet der praktischen Anwendbarkeit. Nur diese Gruppe der volumetrischen Gasanalyse soll im nachstehenden abgehandelt werden, während die erstgenannte unter den Abschnitt „Technische Gasanalyse" fällt und als solche bereits in Bd. I bearbeitet wurde. Eine scharfe Grenze zwischen beiden Arten besteht wohl nicht; insbesondere wird man auch mit den weiter ausgebildeten Methoden mit Vorteil einfachere Gasgemische im Laboratorium untersuchen (vgl. S. 217).

Für die Gastechnik kommt die volumetrische Untersuchung der folgenden Gasarten mit ihrer ungefähren Zusammensetzung in Betracht.

		H Proz.	CH_4 Proz.	CO Proz.	C_nH_m Proz.	CO_2 Proz.	O Proz.	N Proz.
1	Ölgas	8	52	14	25	—	—	1
2	Leuchtwassergas	37	13	33	9	4	0,4	4
3	Steinkohlengas	53	30	9	3,5	1,5	0,5	3
4	Wassergas (Blaugas)	50	0,5	40	—	4	—	6
5	Generatorgas	10	0,5	27	—	7	—	55
6	Rauchgas	?	—	?	—	21 ⇄	21	79

Die vollständige Gasanalyse erweist sich insonderheit von Nutzen: 1. für die Bewertung des Gases nach Maßgabe seiner Einzelbestandteile; 2. für Berechnung des Heizwertes; 3. für Berechnung des Luftbedarfes bei der Verbrennung und 4. des Luftüberschusses der Verbrennungsprodukte; 5. für Berechnung der Verbrennungstemperatur (vgl. Journ. f. Gasbel. 1904, S. 46).

Es ist daran zu erinnern, daß die volumetrische Analyse von Gasgemischen in erster Linie beruht auf der aufeinanderfolgenden Hinwegnahme der Einzelbestandteile durch geeignete Absorptionsmittel und Zurückmessen der hinterbleibenden Reste; auf solche Weise werden Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, meist auch Kohlenoxyd, manchmal auch Wasserstoff bestimmt. Wo das Absorptionsmittel fehlt, wie für Methan, meist auch zur Bestimmung von Wasserstoff, manchmal auch von Kohlenoxyd, werden erst diese Bestandteile zur Verbrennung gebracht, und man schließt auf ihr ursprüngliches Volumen aus der eingetretenen Kontraktion bzw. der Verbrennungskohlensäure. — Stickstoff wird meist als nicht reaktionsfähiger Rest in Rechnung gesetzt.

Das Messen der Gasvolumina erfolgt in geeigneten Büretten. Die Reaktionen werden entweder gleichfalls in der Bürette vorgenommen, wie bei der Bunteschen Apparatur; oder es dienen dazu besondere Pipetten, in welche das Gas aus dem Meßraum hinübergeführt wird, um nach der Behandlung mit dem Reagens wieder in die Bürette zurückgebracht zu werden.

II. Bestimmung der Gase durch Absorption.

Absorptionspipetten von der älteren Form (nach Hempel) für flüssige und feste Reagenzien sind bereits Bd. I, S. 264 ff. beschrieben worden. Ihre Anwendung bedingt, wenn das Absorptionsmittel selbst die Sperrflüssigkeit bildet, durch den schädlichen Raum der Kapillare *c* einen kleinen Analysenfehler, der sich aber sehr vergrößern kann, wenn nur kleine Gasmengen in Arbeit genommen werden, und sich die Operationen häufen. Verfasser vermeidet denselben mittels der Fig. 20 abgebildeten Pipette, die an Stelle der langen Zuleitungskapillaren nur einen kurzen kapillaren Hals *a* mit einem Hahngehäuse *p* trägt, von welchem sich seitlich der Rohrstutzen *c* und nach oben das Aufsatztrichterchen *t* fortsetzen. Der Hahnschlüssel hat eine Winkelbohrung von 90°, so daß man nach Belieben *c* mit der Pipette oder mit dem Aufsatztrichter in Verbindung setzen kann. Letzteres geschieht vor Beginn des Versuches, um den schädlichen Raum der Leitung zwischen Bürette und Pipette vom Aufsatztrichter aus mit Wasser füllen zu können, sowie umgekehrt, wenn man das Gas nach der Reaktion wieder in die Bürette zurückführt. Die Anwendung des Apparates soll geeigneten Orts noch ausführlicher erklärt werden.

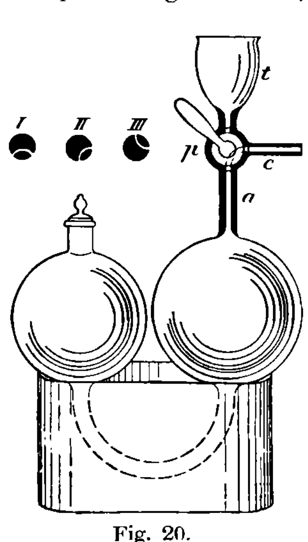


Fig. 20.

Es kommen 3 derartige Pipetten in Frage: eine solche mit Laugenfüllung für Kohlensäureabsorption, eine andere mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser für die gesamten schweren Kohlenwasserstoffe und eine dritte mit Nickellösung für Benzoldampf.

Die Montierung des Pipettenkörpers auf Rahmen aus Holz oder Metall hat den Nachteil, daß leicht Spannungen entstehen, welche die Zertrümmerung des Apparates, namentlich beim Schütteln, veranlassen können. Eine zwanglose und doch sehr zuverlässige Befestigung bietet die Einbettung des Glaskörpers in einer Blechwanne mittels Paraffingusses [1]).

Über Absorptionsmittel ist folgendes zu bemerken.

a) Kohlendioxyd.

Absorption durch Ätzlauge (Kalilauge 1 : 2). Die Reaktion ist schon nach 1 Minute dauernder Berührung des Gases mit der Flüssigkeit beendigt; Schütteln nicht erforderlich.

b) Gesamte schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen und Benzol, nebst Homologen, C_nH_m).

Absorption durch rauchende Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl). Die Reaktion geht langsam vor sich; es ist 5 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich. Der Absorptionsgasrest enthält Dämpfe von Schwefeldioxyd und von Pyroschwefelsäure, die durch Nachbehandlung mittels Ätzlauge entfernt werden müssen, da sonst bis 0,5 Proz. ausmachende Fehler entstehen. Das Mittel wirkt nur bei höchster Konzentration sicher; an der Luft soll die Säure Dämpfe ausstoßen, in der Kälte soll sie Pyroschwefelsäure krystallinisch ausscheiden. — Ein angenehmeres Absorptionsmittel ist Bromwasser, Wasser mit Brom bis zur Sättigung geschüttelt und abgehoben; besonders zum Gebrauch bei der Bunteschen Apparatur erforderlich. Bei Verwendung in Pipetten fügt man direkt etwas Brom hinzu, das bei gelegentlichem Schütteln die Füllung gesättigt erhält. Die Gasabsorption verlangt 3 Minuten langes Schütteln; es folgt eine Nachbehandlung des Gases mit Lauge zur Hinwegnahme der Bromdämpfe. Die Absorption ist vollständig (Journ. f. Gasbel. 1896, S. 804).

c) Dampfförmige schwere Kohlenwasserstoffe; Benzol usw.

Zur gesonderten Absorption und volumetrischen Bestimmung von Benzoldampf empfehlen Hempel und Dennis (Journ. f. Gasbel. 1891, S. 414) konz. Alkohol in kleinen Mengen.

Der Letztgenannte hat jedoch selbst in Gemeinschaft mit O'Neill später (Journ. Americ. Chem. Soc. 1903, 503) die Unzuverlässigkeit des Verfahrens nachgewiesen und empfiehlt dagegen zur Benzolabsorption ammoniakalische Nickelnitratlösung (16 g Salz zu lösen

---

[1]) Die Pipetten werden angefertigt von Glasbläser H. Hörold, Magdeburg.

in 180 ccm Wasser mit 2 ccm konz. Salpetersäure, dann Eingießen in 100 ccm Salmiakgeist (0,908). Die Absorption erfordert 3 Minuten dauerndes Schütteln. Nach derselben hat man noch die Ammoniakdämpfe mit Säure auszuwaschen. Die Ergebnisse sind befriedigend, was insbesondere auch Stavorinus feststellte (Het Gas 1905, S. 554). Später glaubten Dennis und Carthy (Journ. f. Gasbel. 1908, S. 1034) gefunden zu haben, daß die Gegenwart von Cyan im Leuchtgas zum Gelingen des Versuches notwendig sei. Sie empfehlen daher Anfertigung einer ammoniakalischen Nickelcyanidlösung, wie folgt: 50 g Nickelsulfat werden in 75 ccm Wasser aufgelöst, desgleichen 25 g Cyankalium in 40 ccm Wasser und 125 ccm Salmiakgeist (spez. Gew. 0,91). Die beiden vermengten Flüssigkeiten werden zur Abscheidung von Kaliumsulfat 20 Minuten lang auf 0° abgekühlt, dann nach dem Abgießen mit einer Auflösung von 18 g Citronensäure in 10 ccm Wasser vermischt, nochmals 10 Minuten lang gekühlt, abgegossen und mit 2 Tropfen Benzol versetzt. — Die Entfernung der Ammoniakdämpfe im Gasrest soll Schwierigkeiten verursachen, was Verf. jedoch nicht bestätigt fand.

d) Gasförmige schwere Kohlenwasserstoffe; Äthylen und Homologe.

Ein Vorschlag Berthelots (Compt. rend. **83**, 1255), das Äthylen mittels Bromwassers und sodann das Benzol mittels rauchender Salpetersäure zu absorbieren, hat sich nach übereinstimmenden Urteilen von C. Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 282), Drehschmidt (Post, Chem. techn. Analyse, II. Aufl., **1**, 108, 109) und Treadwell und Stokes (Ber. 21, 31) als verfehlt erwiesen.

Schon Drehschmidt machte in dem 1891 herausgegebenen III. Bd. von Muspratts Techn. Chem. 4. Aufl., S. 1146 darauf aufmerksam, daß in Gasgemischen bei Abwesenheit von Kohlenoxyd das Äthylen nebst Homologen Wasserstoff unter Bildung von Äthan addiert, wenn man es damit über Palladiumschwamm leitet, der mit Wasserstoff gesättigt war (nach de Wilde, Ber. **7**, 353). Er hält jedoch auch das Benzol an der Wasserstoffaddition für beteiligt und will nun aus der gesamten Volumabnahme und dem besonders zu bestimmenden Gesamtvolumen der schweren Kohlenwasserstoffe die Volumina der beiden Gruppen berechnen.

Unabhängig davon haben Harbeck und Lunge (Zeitschr. f. anorg. Chem., 16, 27; 1898) die Wasserstoffaddition des Äthylens bestätigt, dabei aber im Gegensatz zu Drehschmidt nachgewiesen, daß Benzoldampf keinen Wasserstoff aufnimmt, was die Scheidung der beiden Gruppen noch vereinfachen würde. Leider knüpft sich auch dies, wie die genannten Autoren selbst nachgewiesen und näher erklärt haben, an die Abwesenheit von Kohlenoxyd, welcher Fall eben bei brennbaren Industriegasen nicht vorkommt. Es sei daher nur auf die Orginalschrift hingewiesen. — Eine einwandfreieBestimmung dieser Gase auf volumetrischem Wege gibt es also zurzeit nicht.

e) Kohlenoxyd.

Absorption durch Kupferchlorür in ammoniakalischer oder salzsaurer Auflösung.

Zur Herstellung der sauren Lösung bringt man 35 g käufliches Kupferchlorür, das stets Chlorid enthält, in einer Flasche mit 1/4 l konzentrierter Salzsäure zusammen, stellt ein Stück Kupferdrahtnetz in die Flüssigkeit und überläßt diese unter Luftabschluß sich selbst so lange, bis sie farblos geworden ist. Die klar abgegossene Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft alsbald wieder färbt, dient besonders zum Gebrauch bei der Bunteschen Methode; sie wird am besten in kleine Flaschen verteilt.

Die ammoniakalische Lösung gewinnt man aus der vorbeschriebenen durch Eingießen der klaren salzsauren Flüssigkeit in ein etwa 1½ l Wasser enthaltendes Standglas, wodurch zunächst reines, weißes Chlorür abgeschieden wird, das man absetzen läßt. Nach etwa 24 Stunden gießt man das überstehende Wasser ab und fügt 1/4 l Ammoniakflüssigkeit (0.91 spez. Gew.) hinzu, in welcher sich das Kupferchlorür auflöst.

Bei Aufbewahrung der Lösungen in Pipetten ist Luftzutritt möglichst fernzuhalten.

Die Absorption des Kohlenoxyds geht ziemlich träge vor sich; es ist mindestens 5 Minuten anhaltendes Schütteln erforderlich; die Dämpfe sind durch Nachwaschen zu beseitigen. Drehschmidt (Ber. 20, 2752; 21, 2158) hat zuerst die Wahrnehmung gemacht, welche von anderen bestätigt wurde, daß beim Schütteln einer bereits Kohlenoxyd enthaltenden Kupferchlorürlösung mit anderen Gasen Kohlenoxyd wieder abgegeben wird; dementsprechend ist bei Anwendung solcher alten Lösungen die Absorption eine mangelhafte, ja man erhält unter Umständen nach der Behandlung mit Kupferchlorür eine Volumzunahme. Ammoniakalische Lösung ist in dieser Hinsicht der salzsauren vorzuziehen. Man gebrauche also bei Anwendung von Pipetten stets 2 Apparate, den einen mit schon öfter benutzter Lösung zur Absorption der Hauptmengen, den andern nur zur Absorption der letzten Reste von Kohlenoxyd. Das Bedenken fällt natürlich ganz fort, wo man stets frische Lösung anwendet, wie bei Behandlung des Gases in der Bürette selbst. Doch sind die Ergebnisse der Kohlenoxydgasabsorption niemals genau.

Oxydation durch Jodsäure nach Smits, Raken und Meerum (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1002). Leitet man ein Gasgemisch, aus welchem schon CO_2, C_nH_m und O entfernt sind, über Jodsäure, die man in einem Röhrchen auf 150—180° erhitzt, so wird dabei Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert; sein Volumen bestimmt man durch nachfolgende Absorption in der Laugenpipette. — Die Reaktion verläuft träge, ausscheidendes Jod führt leicht zu Verstopfungen, und es bedarf wegen des freien Raumes in der J_2O_5-Röhre umständlicher Korrekturen. Doch reden Gautier und Clausmann (Bull. Soc. chim., Paris, 11 und 513) der Methode das Wort, da sie überaus genau

und dazu geeignet sein soll, die letzten Spuren Kohlenoxyd, welche sich der Absorption entziehen, und die auch bei der Explosion (vgl. den folgenden Abschnitt III b, 1) nicht vollkommen verbrannt werden sollen (?), zu bestimmen. Trotzdem dürfte sie sich weniger für Leuchtgasanalyse als zum Nachweis kleinster Mengen Kohlenoxyd in der Luft eignen, für welche sie ursprünglich durch Nicloux bestimmt war.

f) Sauerstoff.

Absorption durch alkalisches Pyrogallol (20 g Pyrogallussäure, gelöst in ½ l Kalilauge 1 : 2, unter Luftabschluß aufzubewahren). Die Reaktion ist durch 5 Minuten langes Schütteln zu unterstützen. Die von einigen Analytikern behauptete Kohlenoxydgasbildung aus der Lösung wurde von Hempel (Ber. 18, 278) widerlegt. In Anwendung kommt die Flüssigkeit sowohl in der Pipette als auch in der Meßbürette der Bunteschen Apparatur. — Franzen (Ber. 1906, S. 2069) bevorzugt als Absorptionsmittel alkalische Natriumhydrosulfit-Lösung (50 g $Na_2S_2O_4$ in 250 ccm Wasser, dazu 40 ccm Natronlauge 5 : 7). In einer Pipette für feste Substanzen (vgl. Fig. 21), die mit Eisendrahtnetzröllchen beschickt ist zur Vergrößerung der Wirkungsfläche der Lösung, vollzieht sich die Absorption bei fünf Minuten langem ruhigen Stehen. — Für Untersuchungen mit der Bunte-Bürette empfiehlt sich eine etwas schwächere Lösung (10 g $Na_2S_2O_4$ in 50 ccm Wasser, dazu 50 ccm Natronlauge 1 : 10); nach 2 Minuten langem Schütteln ist hier die Absorption beendigt.

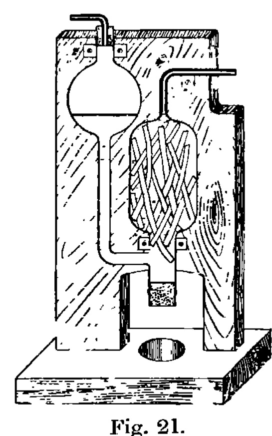


Fig. 21.

Das wirksamste und eleganteste Absorptionsmittel für Sauerstoff ist zweifellos gelber Phosphor. Er wird in Gestalt dünner Stängelchen in der abgebildeten Pipette (Fig. 21) [1]) untergebracht, indem man den zylindrischen Körper durch den unten angesetzten, mittels Stopfens verschließbaren Hals möglichst voll packt. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Reaktion vollzieht sich ohne jegliche Bewegung der Pipette bei mittlerer Temperatur innerhalb 3 Minuten sicher. Sie wird sichtbar durch das Auftreten dichter Phosphorsäurenebel, die im Dunkeln leuchten. Bei Temperaturen etwa unter 14° C bedarf es geringer Erwärmung zur Einleitung der Reaktion; es genügt hierzu meist, den Pipettenkörper von beiden Seiten her mit hohlen Händen kurze Zeit zu umfassen. Hemmungen der Reaktion, die sich gleichfalls durch Erwärmung (mit warmem Wasser) beheben lassen, beobachtet Verf. bisweilen bei der Untersuchung von Explosions-Gasresten.

---

[1]) Nach des Verfassers Angabe gefertigt vom Glasbläser H. Hörold, Magdeburg.

Der Phosphorsäurenebel verschwindet allmählich; doch übt die Anwesenheit eines längere Zeit sich haltenden Schleiers keinen Einfluß auf das Ergebnis der Ablesung aus, desgleichen ist auch die Tension des Phosphordampfes [1]) ohne Belang. Verhindert wird die Reaktion durch die Anwesenheit selbst nur von Spuren gewisser Gase und Dämpfe, so durch schwere Kohlenwasserstoffe, Phosphorwasserstoff, Weingeist, Ammoniak. Die Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen hat daher zunächst die Beseitigung der schweren Kohlenwasserstoffe zur Voraussetzung. — Bei sehr sauerstoffhaltigen Gasgemischen nimmt die Reaktion merkwürdigerweise einen trägen Anfang, um dann aber um so energischer und bedenklicher zu verlaufen. — Die Phosphorpipette ist im Dunkeln aufzubewahren, um die Bildung der nicht wirksamen amorphen Modifikation des Phosphors hintanzuhalten. Im übrigen ist die Wirkungs dauer praktisch unbegrenzt.

g) Wasserstoff.

Absorption durch Palladiumschwarz (erhalten durch Reduktion von Palladiumchlorür mit Alkohol in alkalischer Lösung) nach Hempel (Gasanalytische Methoden, IV. Aufl., S. 162); vgl. Bd. I, S. 265. Das in einer Röhre auf 100° erhitzte Metallpulver verdichtet den Wasserstoff; doch wird die Reaktion verhindert durch Gegenwart von Kohlenoxyd, Benzol, Alkohol. Da die im Röhrchen eingeschlossene Luft mitverbrennt, so muß ihr Volumen ein für allemal festgestellt werden. Die Methode kommt zur Wasserstoffbestimmung kaum noch in Anwendung, daher dieser Hinweis genügen mag.

Palladiumsol. Nach Paal und Gerun (Ber. d. Chem. Ges. 1908, S. 808) absorbiert das Hydrosol des Palladiums Wasserstoffgas bis zum 3000-fachen seines Volums. Zur Wiederbelebung muß man das Reagens an der Luft stehen lassen. Das machen Paal und Hartmann (Ber. 1910, S. 243) entbehrlich durch Verwendung einer Auflösung von 2,44 g Palladiumsol[2]) mit 2,74 g Natriumpikrat in 130 ccm Wasser. Die Pikrinsäure wirkt hier als Oxydationsmittel. Die in einer Art Hempelpipette anzuwendende Flüssigkeit ist außer Gebrauch vor Licht und Luft zu schützen. Zur Absorption des Wasserstoffs, die auch ohne Schütteln in 10 Minuten vor sich geht, bedarf es erst der Entfernung aller übrigen absorbierbaren Gase, zweckmäßig auch des Kohlenoxyds.

Die Reihenfolge der Anwendung von Absorptionsmitteln hat sich sinngemäß darnach zu richten, daß keines der Mittel dem andern vorgreift. Aus Gasgemischen entfernt man daher z. B. erst die Kohlensäure mit Lauge, dann den Benzoldampf mit Nickellösung, dann die gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser, dann den Sauerstoff mittels alkalischem Pyrogallol oder Phosphor, dann das Kohlenoxyd mittels Kupferchlorürlösung und schließlich etwa noch den Wasserstoff durch Palladiumschwarz.

[1]) Über dessen Nachweis vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1899, S. 211.
[2]) 61,63 proz. Lösung; erhältlich bei Kalle & Co., Biebrich a. Rh.

III. Bestimmung der Gase durch Verbrennung.

Von den brennbaren Gasen ist Methan der Absorption völlig unzugänglich; es muß stets durch Verbrennung bestimmt werden. In den meisten Fällen geschieht auch die Bestimmung des Wasserstoffs, häufig auch diejenige des Kohlenoxyds durch Verbrennung. Die gewöhnliche Art der Verbrennung erfolgt, nach Zumischung von elementarem Sauerstoff bzw. Luft, entweder durch Explosion oder durch langsame Verbrennung über erwärmten Platinmetallen, wobei der gasförmige Sauerstoff in Verbindung mit freiem oder an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff als tropfbarflüssiges Wasser verschwindet, während der Kohlenstoff in Kohlendioxyd übergeht.

a) Volumänderungen bei der Verbrennung, Verbrennungskohlensäure.

Das gesuchte Volumen der brennbaren Gase steht in gewisser Beziehung zu der eingetretenen Kontraktion (c), zur gebildeten Verbrennungskohlensäure (CO_2), die durch Absorption leicht bestimmbar ist, bzw. zu der Summe der Wasserstoffkontraktion plus Kohlensäure (Gesamtkontraktion C). Die volumetrischen Beziehungen sollen durch folgende Übersicht veranschaulicht werden; bei der bildlichen Darstellung der Volumveränderungen zeigen die punktiert eingefaßten Flächen die durch Kontraktion c verschwundenen Volumina an, die schraffierten Flächen die gebildete Verbrennungskohlensäure.

	Verbrennungsformel	bildlich	Der Kontraktion	entspricht	daher	1 Vol. CO_2 entspr.	Gesamtkontraktion ($c + CO_2$)	Nach der Gesamtkontraktion C entspricht
Wasserstoff	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol.	O_2 H_2 = H_2	3 Vol. c	2 Vol. H	$^2/_3$ c = H	—	3 Vol.	$^2/_3$ C = H
Kohlenoxyd	$2CO + O_2 = 2CO_2$ 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol.	O_2 CO = CO_2 CO CO_2	1 Vol. c	2 Vol. CO	2 c = CO	1 Vol. CO	3 Vol.	$^2/_3$ C = CO
Methan	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ 1 Vol. 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol. 1 Vol.	O_2 O_2 = CH_4 CO_2	2 Vol. c	1 Vol. CH_4	$^1/_2$ c CH_4	1 Vol. CH_4	3 Vol.	$^1/_3$ C = CH_4

Die Raummengen verhalten sich also wie folgt:

$$H = — = {}^2/_3\,c = {}^2/_3\,C; \quad c = — = {}^3/_2\,H \quad C = {}^3/_2\,H$$
$$CO = CO_2 = 2\,c = {}^3/_3\,C; \quad c = {}^1/_2\,CO_2 = {}^1/_2\,CO \quad C = {}^3/_2\,CO$$
$$CH_4 = CO_2 = {}^1/_2\,c = {}^1/_3\,C; \quad c = 2\,CO_2 = {}^1/_2\,CH_4 \quad C = 3\,CH_4$$

Hat man nur mit der Gegenwart von einem der brennbaren Gase in Gemischen zu rechnen, so bleibt für CH_4 und CO die Wahl, das Volumen aus der Kontraktion c, der Verbrennungskohlensäure oder aus der Gesamtkontraktion C abzuleiten. Wie leicht einzusehen, gibt die Beobachtung der letzteren die genaueren Werte, schon wegen der größeren Raummengen, mit welchen gerechnet werden kann.

Für Gasgemische mit 2 oder den 3 brennbaren Gasen kompliziert sich die Berechnung entsprechend.

Wasserstoff neben Kohlenoxyd. Wasserstoff bedingt für sich $\frac{2}{3}$ c. Vom gefundenen c ist aber noch die durch Kohlenoxyd bedingte Kontraktion abzuziehen; diese beträgt die Hälfte der Verbrennungskohlensäure; daher

$$H = (c - \tfrac{1}{2} CO_2)\, \tfrac{2}{3}.$$

Die Kohlenoxydgasmenge ergibt sich aus der Verbrennungskohlen säure:

$$CO = CO_2$$

Beispiel (Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff):

Gasgemisch	= 21,1 ccm	
Zugefügte Luft	= 97,5 „	
zusammen	118,6 ccm	
Nach der Verbrennung	= 102,1 ccm;	Kontr. c = 16,5 ccm; H = 9,53 ccm.
Nach der CO_2-Absorption	= 97,7 ccm;	Kohlensäure = 4,4 ccm; CO = 4,4 ccm.

Faßt man jedoch, nach Absorption der Verbrennungskohlensäure, die Gesamtkontraktion C (= c + CO_2) ins Auge, so bleibt natürlich das Volum des CO gleich dem der CO_2.

Dagegen wird das Volum von

$$H = \tfrac{2}{3} C - CO_2$$ [1].

Angewendet auf unser Beispiel beträgt die

Kontraktion	= 16,5 ccm		
Kohlensäure	= 4,4 „	CO	= 4,4 ccm
Gesamtkontraktion C	= 20,9 ccm	H	= 9,53 „

Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan in Gemischen setzen zur Bestimmung der Einzelbestandteile die Kenntnis ihres Gesamtvolums $V = H + CO + CH_4$ („verbrennlicher Bestandteil") voraus, was bei den technischen Gasgemischen in erster Linie die Ermittelung des Stickstoffgehaltes als begleitenden Bestandteils bedingt. Die Bestimmung geht aus von dem bekannten Stickstoffgehalt N_1 der für die Verbrennung hinzugefügten Luft, nämlich Luftvolumen × 0,7905. Nach der Verbrennung, der Absorption der Kohlensäure und des überschüssigen Luftsauerstoffs hinterbleibt ein Stickstoffvolumen N_2, das mindestens ebenso groß ist wie N_1. Eine Differenz $N_2 - N_1$ zeigt den

[1]) Nach der ersten Gleichung ist $H = (c - \frac{1}{2} CO_2)\, \frac{2}{3}$; nun ist $C = c + CO_2$, also $c = C = CO_2$, daher $H = (C - CO_2 - \frac{1}{2} CO_2)\, \frac{2}{3} = (C - \frac{3}{2} CO_2)\, \frac{2}{3} = \frac{2}{3} C - CO_2$.

im angewandten Gasgemenge R vorhandenen Stickstoff N an, woraus sich ergibt das Volumen der

a) verbrennlichen Gase $V = R - N$.

b) Wasserstoff. Da andererseits $V = H + CO + CH_4$ (s. o.), so ist

$$H = V - (CO + CH_4)$$

Da ferner das Volumen der gesamten Verbrennungskohlensäure $CO_2 = CO + CH_4$ ist, so ergibt sich durch Einsatz

$$H = V - CO_2.$$

c) Kohlenoxyd. Addiert man die Gesamt-Kontraktionen, so ist

1. $C = {}^3/_2\,H + {}^3/_2\,CO + 3\,CH_4$, und hieraus:
2. $H = {}^2/_3\,C - CO - 2\,CH_4$. — Da nun (s. o.):
3. $V = H + CO + CH_4$, und hieraus

3a. $CO = V - H - CH_4$, so ergibt der Ersatz von H durch 2:

4. $CO = V - ({}^2/_3\,C - CO - 2\,CH_4) - CH_4$
   $= V - {}^2/_3\,C + CO + CH_4$.

Nun ist aber $CO + CH_4 = CO_2$ (s. unter b), also

$$CO = V - {}^2/_3\,C + CO_2.$$

d) Methan. Nach 3 ist $CH_4 = V - H - CO$. Durch Ersatz von H nach 2 ergibt sich:

$$CH_4 = V - ({}^2/_3\,C - CO - 2\,CH_4) - CO$$
$$= V - {}^2/_3\,C + 2\,CH_4$$
$$CH_4 = {}^2/_3\,C - V.$$

(Vgl. das Rechnungsbeispiel mit näherer Ausführung S. 271.) Wenn man bezeichnet mit

Volum I = Gasrest (R) + Luft,
„ II = Rest nach der Explosion,
„ III = „ „ Absorption der Verbrennungs-CO_2,
„ IV = „ „ „ des überschüssigen O,

so ergibt sich hieraus

C = Vol. I — III,
CO_2 = „ II — III,
N_2 = „ IV,
$N = N_2 - N_1$ (dabei: N_1 = Luft × 0,7905),
$V = R - N$.

Äthan neben Methan. Beide zusammen bilden den brennbaren Bestandteil $V_1 = CH_4 + C_2H_6$. Ist noch Wasserstoff zugegen, so ist $V_1 = V - H$.

Während Methan bei der Verbrennung ein gleiches Volumen CO_2 bildet, ist die volumetrische Gleichung für Aethan:

$$C_2H_6 + 3^1/_2\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Hat man also beide Kohlenwasserstoffe (V_1) zusammen, so ergibt die Verbrennung ein größeres Volumen CO_2, und es entspricht dem

Überschuß nach vorstehender Gleichung ein gleiches Volumen Äthan:

$$C_2H_6 = CO_2 - V_1,$$

und nach der erstgenannten Gleichung ist

$$CH_4 = V_1 - C_2H_6.$$

b) Methoden der Verbrennung.

1. Explosion.

Die für die meisten Fälle einfachste, doch nicht immer anwendbare Art der Verbrennung besteht in der Explosion des brennbaren Gasgemisches mit elementarem oder Luft-Sauerstoff. Den Explosionsraum gibt entweder die Meßbürette selbst ab, welche zu diesem Zweck mit Platinelektroden versehen ist (Buntesche Apparatur), oder eine besondere Explosionspipette nach Art der bereits Bd. I, S. 266 beschriebenen. Bei dieser ist Wasser als Sperrflüssigkeit durchaus ungeeignet, wenn man die Verbrennungskohlensäure bestimmen muß (wie in den meisten Fällen), weil unter dem Explosionsdruck ein Teil der CO_2 verschluckt würde. Quecksilberfällung bringt mancherlei Unbequemlichkeiten und verteuert den Apparat um etwa 20 M. Die Explosionspipette mit Wasserfüllung des Verfassers (Fig. 22) vermeidet die CO_2-Absorption dadurch, daß man vor der Verbrennung die Wasserfüllung aus dem Explosionsraum *A* nach *B* fortsaugt, zu welchem Zweck 2 Hähne *a* und *b* vorgesehen sind. Die Pipette dient besonders zur Leuchtgasanalyse nach der Methode des Verfassers (siehe diese unter IV. d) und unterscheidet sich demgemäß gegenüber den üblichen Pipetten noch durch erheblich geringeren Fassungsraum, der aber groß genug ist, um eine Bürettenfüllung Luft plus dem damit verbrennbaren Absorptionsgasrest bequem aufzunehmen. Durch Anordnung des Hahnes auch beim Gaseingang, an Stelle des sonst üblichen Schlauchverschlusses. wird der Apparat vor den für ihn gefährlichen Rückstößen bei der Explosion bewahrt, in welchem Sinne auch der kleinere Fassungsraum wirksam ist. — Durch eigenartige Stellung der Platinelektroden wird die störende Tropfenbildung zwischen den Spitzen vermieden [1]).

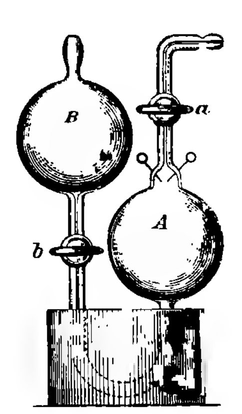


Fig. 22.

Zum bequemen Saugen an der Kugel *B* steckt man auf deren Tülle einen 20 cm langen Gasschlauch. Die Zündung erfolgt mittels eines Ruhmkorffschen Induktors kleinster Art (800 Windungen); als Stromquelle dient ein Chromsäureelement oder besser 3 bis 4 Akkumulatoren von 6—8 Volt Spannung.

---

[1]) Vgl. Chem. Ztg. 1904, S. 686. — Verfertiger der Pipette ist H. Hörold, Glasbläser, Magdeburg.

Um beim Rückströmen des Sperrwassers in den Explosionsraum *A* nach Öffnen des Hahnes b Fontänebildung zu vermeiden, gibt man in die verbindende U-Röhre einen Tropfen Quecksilber.

Es empfiehlt sich, den Sauerstoff- bzw. Luftüberschuß nicht zu groß zu nehmen. Für die überschlägige Berechnung der voraussichtlich notwendigen Mengen ist nach den S. 242 angegebenen Grundsätzen zu beachten, daß

1 Vol. Wasserstoff	erfordert	½ Vol. Sauerstoff	bzw. rund	2,5 Vol. Luft
1 „ Kohlenoxyd	„	½ „ „	„ „	2,5 „ „
1 „ Methan	„	2 „ „	„ „	10,0 „ „

Unterhalb gewisser Grenzen verbrennen jedoch kleine Mengen der Gase neben indifferentem Gas nicht. Unter Umständen läßt sich daher eine Explosion nur vermittelst elementaren Sauerstoffs bewirken, oder es muß sogar bei ungünstigen Verhältnissen durch Beimengung von Knallgas ein explosionsfähiges Gemisch erzeugt werden. Praktisch hat jedoch diese Komplizierung kaum noch eine Bedeutung, da man ihr durch einfachere Verfahren, die noch besprochen werden sollen, aus dem Wege gehen kann.

Andererseits ist nach Bunsen bei Vorhandensein des günstigsten Explosionsgemisches (geringster Sauerstoffüberschuß) zu befürchten, daß sich auch Stickstoff an der Verbrennung beteilige. Seine Beobachtungen nach dieser Richtung beziehen sich allerdings nur auf Knallgasgemische, doch schreibt er ganz allgemein vor, daß man auf 100 Vol. nicht brennbares Gemisch nicht mehr als 26—64 Vol. brennbares Gas (einschließlich dem nötigen Sauerstoff) anwenden solle. Verfasser bringt bei Leuchtgasanalysen etwa 22 ccm des Absorptionsgasrestes ($H + CH_4 + CO + N$) mit 110 ccm Luft zur Explosion, wonach auf 100 Vol. nicht brennbares Gas 52 Vol. brennbares Gas kommen, ohne daß sich abweichende Resultate gegenüber der Explosion mit kleineren Gasresten oder gegenüber anderen Methoden gezeigt hätten.

2. „Fraktionierte“ Verbrennung mittels Palladiums.

Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen leicht mit Luft an erwärmtem Palladium. Methan nimmt an der Verbrennung nicht teil, sofern die Temperatur auf mäßiger Höhe gehalten wird [1]). Die Methode eignet sich daher vorzüglich zur gesonderten Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenoxyd neben Methan (fraktionierte Verbrennung). Insbesondere kommt bei derselben zustatten, daß die Verbrennung auch nur kleiner Raummengen der Gase neben großen Mengen indifferenter Gase vor sich geht. Das als Kontaktsubstanz wirkende Palladium wird in Form von Draht oder Palladiumasbest in kapillaren Glasröhrchen untergebracht, welche als Verbindungsglied zwischen Meßbürette und einer mit Wasser gefüllten Pipette bzw. einer zweiten Bürette eingeschaltet werden. Die Verbrennungs

[1]) Vgl. insbesondere Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 695.

gemische werden über das erwärmte Palladium geleitet, die Kontraktion bzw. Verbrennungskohlensäure werden gemessen.

Palladiumdraht, zuerst von Bunte (Journ. f. Gasbel. 1878, S. 263) vorgeschlagen, wird als etwa 1½ cm langes, sehr dünnes Drahtfädchen einmal zusammengebogen und in die Verengerung einer in der Mitte ausgezogenen Röhre aus Kaliglas geschoben. Die weiteren



Fig. 23.

Teile des Röhrchens werden zur Sicherung gegen etwaige Explosion mit Faserasbest leicht verstopft. Fig. 18 veranschaulicht die Anordnung in ⅔ nat. Größe. Die Erwärmung des Palladiums erfolgt mittels einer Weingeist- oder ganz kleinen Gasflamme. — Richardt (Journ. f. Gasbel. 1904, 594) zeigt, daß bis 450° unter der katalytischen Wirkung des Palladiumdrahtes Methan nicht angegriffen wird (wie schon Haber nachgewiesen hatte). Über 450°, unter sichtbarer Rotglut, verbrennen bei längerer Berührungszeit schon merkliche Mengen von Methan, aber bei kurzer Berührungszeit selbst nicht bei 600—650°. In beiden Fällen verbrennt der Wasserstoff vollständig, ohne bei vorsichtigem Überleiten die Verbrennung des Methans zu beeinflussen. Äthan verhält sich ähnlich wie Methan. (Äthylen beginnt schon bei 300° zu verbrennen, vollständig aber verbrennt es erst bei Temperaturen, bei denen Methan und Äthan schon angegriffen werden.) Will man den Wasserstoff allein verbrennen, so erhitzt man mittels eines Kleinbrenners die Palladiumdrahtkapillare, bis die Flamme eben anfängt, die Kalium- oder Natriumfärbung zu zeigen (d. i. bei 550 bis 600°), und leitet das Gasgemisch einmal oder allenfalls zweimal schnell hindurch. Der Draht soll dabei nicht erglühen.

Palladiumasbest, von Cl. Winkler (Technische Gasanalyse, S. 86) für die fraktionierte Verbrennung eingeführt, wird auf folgende Weise bereitet. Man reduziert aus 1 g Palladium gewonnenes Palladiumchlorür mittels einiger Kubikzentimeter kaltgesättigter Lösung von ameisensaurem Natron und so viel Soda, daß die Reaktion stark alkalisch wird. In der schwarz werdenden Mischung weicht man etwa 1 g feinsten, langfaserigen Asbest (Amianth) ein, der die ganze Flüssigkeit aufsaugen soll. Man läßt die breiige Masse bei gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich metallisches Palladium in höchst feiner Verteilung auf der Faser niederschlägt, das auch fest haftet, wenn man auf dem Wasserbad gründlich austrocknet. Der so gebildete Palladiumasbest wird auf dem Trichter mittels kochenden Wassers ausgewaschen und wieder gut getrocknet. Als Verbrennungskapillare dienen 5—10 cm lange Röhrchen aus gewöhnlichem Glas mit etwa 1 mm innerer und 5 mm gesamter Weite. Nach der Mitte des Röhrchens wird ein zwirndicker, etwa 1 cm langer Faden aus Palladiumasbest geschoben, den man

aus einigen Fasern mit Wasser auf einer Unterlage von glattem Löschpapier zusammengedreht hat. Die Kapillare wird dann auf dem Wasserbad ausgetrocknet. — Die Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd geht mit Hilfe des Palladiumasbests noch leichter vor sich als mittels Drahtes. Die Wärme eines Streichholzes genügt, um die Verbrennung einzuleiten. Wenn der Gasstrom die Röhre rasch genug durchfließt, so unterhält sich die Verbrennung von selbst, und sie wird sichtbar durch Erglühen des der Bewegungsrichtung entgegenstehenden Endes vom Asbestfaden.

3. Verbrennung des Methans über Platin.

Methan verbrennt an stark glühendem Platin ebenso vollständig wie Wasserstoff und Kohlenoxyd. Coquillion (Compt. rend. 1877, 84, 458) hat hierauf eine Bestimmungsmethode für Grubengas in Schlagwettern gegründet. Er läßt das Gasgemenge an einem durch den elektrischen Strom glühend gehaltenen Platindraht vorbeistreichen, der sich in einem Passiergefäß zwischen Meßbürette und CO_2-Absorptionsapparat befindet, Für die allgemeinere Anwendung in der Gasanalyse läßt Cl. Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 286 und Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. 3, S. 1072) die Verbrennung in einer Pipette für feste Reagenzien (etwa nach Fig. 21, S. 240) sich vollziehen. Durch den unteren Hals der Pipette führen mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens zwei kräftige Messingstäbe, mit Polklemmen am unteren Ende für die Zuführung des elektrischen Stromes. Die oberen, im Pipettenraum liegenden Enden sind durch einen Platindraht von 0,35 mm Stärke verbunden, der in 6 Windungen eine Spirale von 1,3 mm Weite bildet. Zur Stromlieferung verwendet man zweckmäßig eine Akkumulatorenbatterie von etwa 12 Volt Spannung mit Widerstandsregler, so daß man die Platinspirale eben auf helle Rotglut bringen kann, ohne Durchbrennen befürchten zu müssen. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Verbrennung wird in der Weise bewerkstelligt, daß man schon bei Beginn des Überführens vom Gasluftgemisch aus der Bürette in den Verbrennungsraum den Strom schließt. Sobald die Platinspirale vom Wasser freigelegt wird, vollzieht sich die Reaktion ruhig und gefahrlos. — Unabhängig von der Anwendung stärkeren elektrischen Stromes, der nicht überall zu haben ist, macht die

Platinkapillare von Drehschmidt (Ber. chem. Ges. 21, 3245; Muspratt, 4. Aufl., Bd. 3, S. 1073; eine schon früher von Orsat angegebene Platinkapillare hat in Deutschland keine Verbreitung gefunden), indem sie durch Wärmezufuhr mittels offener Flamme erhitzt wird. Die Röhre ist etwa 20 cm lang, 2 mm dick und 0,7 mm weit, ohne Naht. Die Enden tragen aufgelötete Schlauchtüllen aus Messing zur bequemen Verbindung mit den Apparaten. In das Rohr sind 3—4 dünne Platindrähte eingeschoben. um Explosion durch Fortpflanzung von der erhitzten Strecke aus zu verhüten. Die gesamte Anordnung der Röhre mit Kühlvorrichtung nach Cl. Winkler ist

durch Fig. 24 dargestellt. Vor seinem Gebrauch prüft man das Rohr auf Dichtigkeit, indem man es erst ausglüht, dann an einem Ende verschließt und durch das andere Ende Luft unter einem entsprechenden Druck (etwa 0,3 m Quecksilberhöhe) einpreßt. Taucht man das Rohr dann unter Wasser, so machen sich Undichtheiten bemerkbar durch aufsteigende Luftbläschen. Die Erhitzung des Rohres auf helle Rotglut zur Verbrennung von Gasgemischen erfolgt durch eine fächerförmig ausgebreitete Bunsenflamme. Die Verbrennung ist dann nach zweimaligem Hin- und Herleiten des Gasgemisches vollendet. Explosionen treten nicht ein, selbst wenn das Gemisch sich der Zusammensetzung des Knallgases nähert. Diffusion von Wasserstoff durch die Wandungen der glühenden Röhre konnte nicht beobachtet werden, entgegen der früher gehegten Befürchtung. —

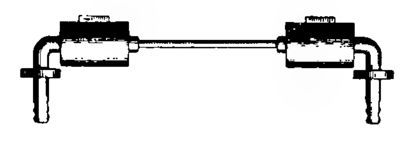


Fig. 24.

Durch die vorstehend beschriebenen Methoden der Verbrennung hat man es an der Hand, das Gemenge der drei brennbaren Gase: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan entweder

I. auf einmal zu verbrennen (durch Explosion oder mittels Platinkapillare) und aus den Daten V, C und CO_2 nach den S. 243 gegebenen Regeln die Einzelbestandteile zu bestimmen; oder

II. man verbrennt erst Wasserstoff und Kohlenoxyd über erwärmtem Palladium und bestimmt ihre Volumina aus den Verbrennungskonstanten, während man das hinterbleibende Methan für sich in der Platinkapillare verbrennt und seine Menge aus der Gesamtkontraktion berechnet; oder

III. man bestimmt wie vorhin aus einem Teil des Gemenges Wasserstoff und Kohlenoxyd durch die Verbrennung über Palladium, einen anderen Teil bringt man zur Explosion und mißt die Gesamtkontraktion. Es ist dann

$$CH_4 = (C - {}^3/_2\,H + {}^3/_2\,CO)\,{}^1/_3.$$

IV. Man kann auch das Kohlenoxyd erst durch Absorption mittels Kupferchlorürs entfernen und hat sich alsdann bloß noch mit der Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan zu befassen, entweder durch Explosion oder durch fraktionierte Verbrennung.

4. Verbrennung mit Kupferoxyd.

Eine von Jaeger (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 764) angegebene, von den vorher beschriebenen gänzlich abweichende Methode zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff neben Methan beruht auf der fraktionierten Verbrennung des Gasgemisches über Kupferoxyd bei verschieden hohen Temperaturen. Da der für die Verbrennung dienende Sauerstoff nicht gasförmig hinzugefügt, sondern aus dem

Kupferoxyd entnommen wird, so sind die Beziehungen der Volumveränderungen äußerst einfache, indem bei der Wasserstoffverbrennung dieser direkt verschwindet und sein Volumen also gleich ist der Kontraktion, während die Methanverbrennung nur ein gleich großes Kohlensäurevolumen bildet, das einfach durch Absorption gemessen wird. Das Kupferoxyd befindet sich in einem Röhrchen von nachfolgend abgebildeter Gestalt (Fig. 25). Es ist in Jenaer schwer schmelzbarem



Fig. 25.

Glase erblasen, nach einer Seite kapillar gehalten, nach der anderen von größerer Weite. Man läßt von letzterer aus zur Füllung ein derbes Körnchen Kupferoxyd in die Röhre fallen, so daß es sich auf den kapillaren Ausgang legt, und stopft sodann ein Bäuschchen Faserasbest nach. Dann füllt man den ganzen bauchigen Teil des Röhrchens mit pulverisiertem, frisch ausgeglühten Kupferoxyd und verhindert schließlich dessen Herausfallen durch ein zweites Asbestbäuschchen.

Weil sich die Glasröhre in der Rotglut leicht verbiegt und springt, wenn ein Tropfen Wasser hineingelangt, verwendet Knorre (Chem. Ztg. 1909 No. 79) Röhren aus Quarzglas von 10 cm Länge, 5 mm Weite und 0,5 bis 0,75 mm Wandstärke[1]).

Das Röhrchen wird mittels Gummischläuchen einerseits mit der Meßbürette, andererseits mit einer Laugenpipette verbunden. Die Verbrennung des Wasserstoffs erfolgt durch Erhitzen bis 250°, welche Temperatur durch Beobachtung eines mit seiner Kugel direkt am Röhrchen anliegenden Thermometers innezuhalten ist. Nach Verbrennung des Wasserstoffs und Ablesen der Kontraktion wird das Thermometer beseitigt. Nun folgt die Verbrennung des Methans durch erneute Erhitzung des Kupferoxyds bis zur Rotglut. Da die gebildete Verbrennungskohlensäure in der Laugenpipette verschluckt wird, so zeigt die Volumverminderung unmittelbar das Volumen des Methans an.

Eine Korrektur wird dadurch erforderlich, daß die in dem Röhrchen mit eingeschlossene Luft an der Verbrennung des Wasserstoffs teilnimmt, indem ihr Sauerstoffgehalt verschwindet. Dieser Einfluß auf die Kontraktion bei der Wasserstoffverbrennung muß ein für allemal bestimmt werden, so daß von der letzteren ein kleiner Wert, der beispielsweise 0,8 ccm beträgt, in Abzug gebracht werden kann.

Man hat es aber in der Hand, diese immerhin umständliche Korrektur zu umgehen, wenn man nach Knorre (l. c.) das Verbrennungsröhrchen vor dem Versuch mit Stickstoff füllt, den man aus einer Phosphorpipette mittels eines Zweigrohres hindurchleitet.

---

[1]) Zu beziehen von Dr. Siebert & Kühn, Kassel.

Die Verbrennung über Kupferoxyd hat anderen Verfahren gegenüber den großen Vorzug, daß man den gesamten Absorptionsrest auf einmal in Arbeit nehmen kann, wodurch Beobachtungsfehler im Endresultat nicht so sehr in die Erscheinung treten wie bei der Anwendung von nur Bruchteilen des Gasrestes. Einen Nachteil bringt sie durch die immerhin etwas schwierig verlaufende Verbrennlichkeit des Methans und die in Anwendung kommenden hohen Temperaturen, da man vor der Ablesung der Gasvolumina bis zur vollständigen Wiederabkühlung des Röhrchens warten muß. Näheres hierüber s. unter der Beschreibung des Ganges einer Gasanalyse nach Jaeger, folgender Abschnitt, IV, b.

IV. Gang der Untersuchung nach volumetrischen Methoden.

Ohne Rücksicht auf die nach älterem Sprachgebrauch auch heute noch vielfach übliche Unterscheidung in „wissenschaftliche“ und „technische“ Gasanalyse, je nach der Arbeitsweise und nach Gesichtspunkten, die doch nicht mehr zu einer scharfen Abgrenzung ausreichen, behandeln wir im nachstehenden diejenigen typischen Methoden, welche für die Leuchtgasanalyse zurzeit gebräuchlich sind. Da man bei diesen Untersuchungen die weitgehendste Genauigkeit verlangen muß, und die reine Wissenschaft in dieser Hinsicht der Technik gegenüber wohl nichts voraus hat, so erübrigt sich ein Meinungsstreit darüber, wie weit in allen Fällen den Anforderungen der wissenschaftlichen Gasanalyse Genüge geleistet sei. — Trotzdem kann man auch heute noch von einer eigentlichen technischen Gasanalyse sprechen, wenn man darunter diejenigen Arbeitsmethoden begreift, welche zur schnellen orientierenden volumetrischen Bestimmung einzelner Gasbestandteile an Betriebseinrichtungen, wie Öfen und dergleichen, dienlich sind, ohne Anspruch auf größte Genauigkeit, und für welche in der Regel dem Zweck besonders angepaßte Apparate verwendet werden, so der Orsat-Apparat und die Bunte-Bürette in ihrer einfachsten Anwendungsform. Diesem sehr wichtigen Teil ist daher ein besonderer Abschnitt unter „Technischer Gasanalyse“ in Bd. I, S. 233 ff. gewidmet. — Es versteht sich aber von selbst, daß die Methoden zur Leuchtgasanalyse auch auf einfachere Gasgemische angewendet werden können. Über die Grundlagen ist folgendes zu sagen (vgl. S. 235):

Sperrflüssigkeit. Quecksilber bildet das idealste Füllungsmittel, da es auf die Gasbestandteile keine unerwünschte Absorption ausübt. Auch zur Füllung von Absorptionspipetten wird es verwendet und dann mit nicht viel mehr Absorptionsflüssigkeit überschichtet, als unbedingt für die Reaktion notwendig ist (Methode von Drehschmidt). Die vielerlei Unbequemlichkeiten des Quecksilbers beim Arbeiten, auch seine hohen Kosten, lassen über seine sonstigen Vorzüge leicht hinwegsehen.

Wasser als Sperrflüssigkeit gibt die Löslichkeit der Gasbestandteile zu bedenken. Nach Bunsen (Gasanalytische Methoden) lösen

sich in 1 Vol. Wasser bei 15° C: Stickstoff 0,015, Wasserstoff 0,019, Sauerstoff 0,030, Kohlensäure 1.032, Kohlenoxyd 0,025, Methan 0,039, Äthylen 0,162 Vol. Jedoch lösen sich aus Gasgemischen nur die dem Partialdruck der Einzelbestandteile entsprechenden Mengen, aus atmosphärischer Luft beispielsweise 0,018 Vol. im ganzen. Praktisch wird der durch die Absorptionswirkung des Wassers verursachte Fehler noch viel geringer, wenn man bei der Analyse alles unnötige Schütteln der Sperrflüssigkeit vermeidet und diese, wie es allgemein geschieht, vorher mit dem betreffenden Gasgemisch sättigt. — Zur Verhütung bzw. Anzeige alkalischer Reaktion, die leicht durch Verunreinigung mit Absorptionsmitteln eintreten und dann durch unerwünschteKohlensäureabsorption das Ergebnis der Analyse trüben kann, versetzt Verf. das Sperrwasser mit Säure (20 ccm n. HCl auf 1 Liter), Methylorange und salicylsaurem Natron (0,5 g) gegen Pilzwucherung.

Das Zusammenlaufen des Sperrwassers in der Bürette und die Bildung eines klaren Meniskus werden durch höchste Reinheit der inneren Gefäßwandungen befördert. Verf. erreicht sie durch Ausspülen mit wenig sehr starker Salpeterschwefelsäure.

Druck- und Temperaturverhältnisse. Es galt als ein Merkmal der wissenschaftlichen Gasanalyse, daß für jedes abgelesene Gasvolum die Druck- und Temperaturverhältnisse mit berücksichtigt werden, unter welchen das Gas gerade steht, zur Reduktion der Volumina auf einheitliche Verhältnisse. Wir bedürfen ihrer für die rasch arbeitenden volumetrischen Methoden der Gasanalyse nicht mehr, wohl aber für andere gastechnische Arbeiten, die in späteren Abschnitten noch beschrieben werden.

Normalvolum heißt die Raummenge, welche das trockene Gas bei 760 mm Barometerstand und 0° C einnimmt. Bezeichnet man das beobachtete Gasvolum mit V_1, die Temperatur mit t, den Barometerstand mit b und die der Temperatur entsprechende Wasserdampfspannung mit e, so ist nach dem „vereinigten Gay-Lussacschen und Boyleschen Gesetz" das Normalvolum

$$V = V_1 \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - e}{760} .$$

In vielen praktischen Fällen, wo es auf die Bewertung des Gases nach Ausbeute, Heizwert usw. ankommt, bezieht man zweckmäßig nicht auf Normalvolum, sondern auf den Zustand bei 15° C und 760 mm, feucht. Die Umrechnungsformel für dieses technische Gasvolum lautet, da die Dampfspannung bei 15° C gleich 12,7 mm Quecksilberdruck entspricht:

$$V = V_1 \frac{288}{273 + t} \cdot \frac{b + 12,7 - e}{760} .$$

Eine logarithmische Tafel zur Umrechnung der Gasvolumina nach dem einen oder anderen Ausdruck hat Verfasser im Journ. f. Gasbel. 1907, S. 67, mitgeteilt. (Sonderabzüge bei Oldenbourg. München.)

Die praktische Leuchtgasanalyse beachtet die Druck- und Temperaturverhältnisse nur soweit, als sie während der Dauer des Versuches womöglich keinen Schwankungen unterliegen sollen. Ein Steigen oder Fallen des Barometers um 1 mm verändert die Raummenge um $\mp$ 0,1 Proz. Rascher ändert sich die Tagestemperatur oder diejenige des Versuchsraumes. Eine Verschiebung um 1° C nach oben oder unten verändert das Volum des Gases um $\pm$ 0,3 Proz.

Es ist daher von größter Wichtigkeit, bei Gasanalysen die Temperatur des Arbeitsraumes möglichst gleichförmig zu halten. Einer Lage des Raumes nach Norden ist daher der Vorzug zu geben. Wird Heizung erforderlich, so erhält man eine nur wenig schwankende Temperatur am leichtesten mittels eines Füllofens oder noch besser mittels Dampfheizung. Durch ein aufgehängtes Maximal- und Minimalthermometer überwacht man den Temperaturgang des Versuches. — Die durch Temperaturwechsel entstehenden Fehler können durch Beschleunigung der Analyse wesentlich verringert werden. Wo nur immer angängig, wird man daher denjenigen Arbeitsweisen den Vorzug geben, welche am raschesten zum Ziele führen; da dies selbstverständlich überhaupt wünschenswert erscheint, soll bei den nachfolgenden Beschreibungen des vollständigen Ganges von Gasuntersuchungen hierauf besonders Rücksicht genommen werden.

Kompensation des Drucks und der Temperatur. Eine Art Übergang zur „wissenschaftlichen" Gasanalyse bilden diejenigen Arbeitsweisen, welche zwar Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwenden, von einer besonderen Korrektur der Druck- und Temperaturverhältnisse jedoch entweder ganz absehen oder diese durch Zuhilfenahme eines Kompensators umgehen. Ein solcher besteht im wesentlichen aus einem blasenförmigen oder zylindrischen Glaskörper mit Luftfüllung, der mittels einer Kapillare mit dem Meßraum in Verbindung steht, ohne daß jedoch die Gase zu einander gelangen können, was durch einen Flüssigkeitsfaden in der Kapillare verhindert wird. Änderungen des Luftdrucks und der Temperatur beeinflussen in gleicher Weise das im Kompensator und im Meßraum eingeschlossene Gasvolumen, und Korrekturen in dieser Beziehung werden durch die Gleichstellung des Druckes in beiden Röhren vermieden. — Ein neuer Fehler entsteht aber dadurch, daß die in der Verbindungsröhre zum Kompensator stehende kleine Gasmenge an den Reaktionen sich nicht beteiligt.

Von diesem Kompensator hat zuerst Pettersson (Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 467) für seinen Apparat zur Luftuntersuchung (Bd. II, S. 385) Anwendung gemacht. Hempel hat ihn mit seiner Apparatur zur Gasanalyse verbunden, welche Zusammenstellung noch von Drehschmidt (Ber. chem. Ges. 21. 3243) vervollkommnet worden ist. Die von ihm gegebene Form soll in ihrer Anwendung zur vollständigen Gasanalyse S. 264 eingehend beschrieben werden.

a) Gang der Untersuchung mittels der Buntebürette.

Die Buntesche Bürette, welche Absorptionsraum und Meßraum vereinigt, ist in ihrer älteren Gestalt und in der Anwendung zur Rauchgasanalyse bereits Bd. I, S. 248 beschrieben worden. Hier soll ihre vorteilhafte Anwendung zur Untersuchung von komplizierteren Gasgemischen gezeigt werden. Die neueren, von Joh. Greiner, München, gelieferten Formen der Bürette (Fig. 26 und 27) sind durchaus zylindrisch,

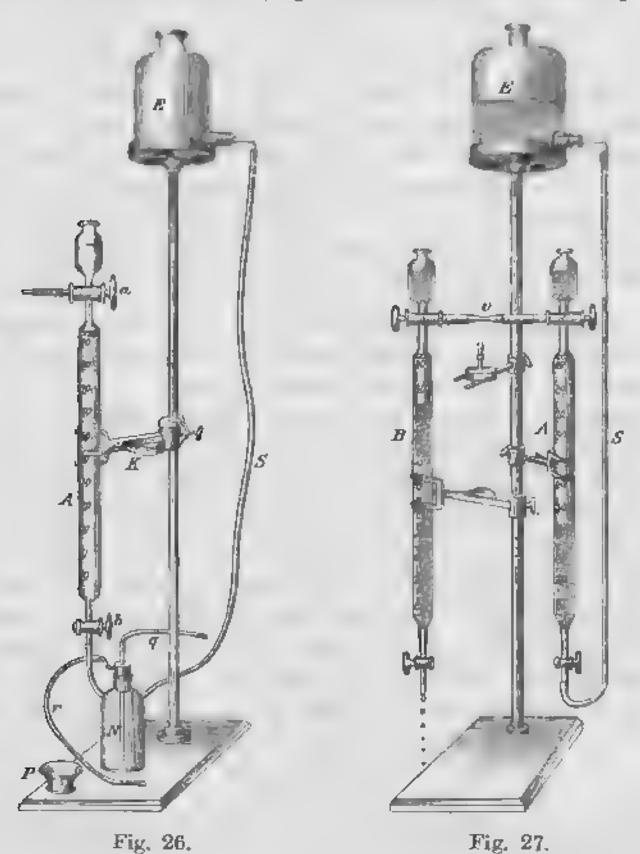
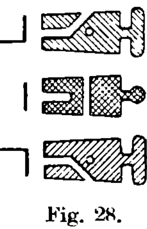


Fig. 26. Fig. 27.

ohne Ausbauchung wie bei den älteren Apparaten. Die Teilung reicht oben mit der Marke 100 bis zur Hahnkapillare, deren Raum selbst bei den Ablesungen nicht zählt, da er mit Wasser gefüllt ist. Unterhalb der Marke 0 setzt sich die $^1/_5$ ccm-Teilung noch um etwa 10 ccm fort. Eines gläsernen Schutzmantels, den ältere Abbildungen zeigen, bedarf es beim Arbeiten im temperierten Laboratorium nicht. Das Küken des Hahnes *a* besitzt eine Längs- sowie eine Querbohrung; die beim Arbeiten in Frage kommenden Kükenstellungen sind durch Fig. 28 veranschaulicht und sollen im folgenden Text durch die ver-

einfachten Bilder ┘ | und ┐, welche den Kükenstellungen in leicht verständlicher Weise entsprechen, bezeichnet werden [1]). Der untere Hahn *b* ist einfach durchbohrt. Da bei der Buntebürette teilweise mit erheblichem Unterdruck gearbeitet werden muß, so ist durch Einfetten bewirkter dichter Schluß der Hähne eine Hauptbedingung. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser, das man durch Hindurchleiten von Gas gesättigt hat. Es muß beim Versuch genau die Temperatur des Arbeitsraumes haben.


Fig. 28.

Bei Entnahme von Gasproben ist in verschiedener Weise zu verfahren, je nachdem diese unter Druck oder Verdünnung stehen. Im letzteren Fall verbindet man das Schwanzende des Hahnes *a* mittels Gummischlauchs mit der Entnahmestelle und saugt von unten (Hahn *b*) mit Hilfe einer Kautschukpumpe in 40—50 Hüben Gas durch die Bürette, aus welcher dann die Luft als verdrängt angesehen werden kann.

Steht das zu untersuchende Gas unter Druck, wie in der Leuchtgasleitung, so füllt man besser zu seiner Entnahme erst die Bürette einschließlich der Hahnbohrungen vom Niveaugefäß *E* aus mit Wasser, s. Fig. 26, löst von *b* den Schlauch *S* ab und schließt ihn mittels Glasstöpsels, verbindet den Kükenschwanz mittels eines Kautschukschlauchs mit der Gasquelle und läßt die Wasserfüllung aus der Bürette durch Hahn *b* ablaufen. Sobald sich der Bürettenraum mit Gas bis etwa 1 ccm unterhalb der Marke 0 gefüllt hat, wird erst Hahn *b* geschlossen, dann Hahn *a* in Stellung ┘ zurückgedreht und sein Schwanzende durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Glasstöpsel verschlossen. — Die Bürette wird in den Halter eingeklemmt und ruht nun einige Zeit bis zum Temperaturausgleich. Bei den nun folgenden Operationen darf die Bürette unter keinen Umständen anders als etwa mit zwei Fingern an den kapillaren Hälsen angefaßt werden.

Es folgt die Abmessung der Gasprobe auf 100 oder nahezu 100 ccm, indem man den Gasinhalt zunächst unter Druck setzt. Zu dem Ende zieht man den Stöpselverschluß von dem Schlauch *S*, faßt diesen, mit nach oben gerichteter Mündung, zwischen Daumen und Zeigefinger, lüftet etwas, so daß die Luft aus dem Schlauchende getrieben und dieses mit überstehendem Wasser gefüllt wird. In diesem Zustande schiebt man das Schlauchende über die untere Bürettenspitze und öffnet Hahn *b*, bis die Flüssigkeit etwa einen Teilstrich (0,2 ccm) unterhalb der Marke 0 angelangt ist. Der Aufsatztrichter ist bis zur Marke mit Wasser gefüllt zu halten. Wird sein Inhalt mit dem Bürettenraum durch eine Vierteldrehung des Hahnes *a* (Stellung |) in Verbindung gesetzt, so entweicht von dem unter kleinem Druck stehenden Gas soviel durch die Flüssigkeitsfüllung des Trichters, bis sich die Drucke im Meßraum gegen den Gesamtdruck der Atmosphäre plus dem Druck der Flüssigkeitssäule im Trichter die Wage halten.

[1]) Anm. Dieser Darstellungsweise des Verf. ist die neuere Literatur über Gasanalyse fast allgemein gefolgt.

Weitere Gasentweichung kann wegen der kapillaren Gestaltung des Bürettenhalses nicht stattfinden. Hahn *a* wird wieder zugedreht (Stellung ⊥), nach 1 Minute Wartens wird abgelesen. Da es mit der Buntebürette nicht so leicht gelingt, genau 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, so verzichtet man von vornherein darauf, legt aber selbstverständlich den späteren Berechnungen das tatsächlich abgelesene Volumen (z. B. 99,9 oder 100,2) zugrunde.

Zum Einbringen eines Absorptionsmittels in die Bürette saugt man die Sperrflüssigkeit aus derselben fort, was mittels der Nutschflasche *N* nach einiger Übung gelingt, indem man den Schlauch *q* auf die Bürettenspitze schiebt und an dem Mundstück von Schlauch *r* saugt. Man hält während des Saugens den Hahn *b* fest, um sofort schließen zu können, wenn nur noch verschwindende Mengen Wasser in der unteren Kapillare stehen. Nach Entfernung der Saugflasche läßt man das Absorptionsmittel aus einem untergehaltenen Schälchen *P* in die Bürette hochsteigen.

Angenommen, es handle sich um die Analyse von Leuchtgas. Die Bestimmung der Einzelbestandteile erfolgt in der Reihenfolge: 1. Kohlensäure; 2. schwere Kohlenwasserstoffe; 3. Sauerstoff; 4. Kohlenoxyd; 5. Wasserstoff; 6. Methan; 7. Stickstoff (Rest).

Zur Kohlensäurebestimmung genügt 1 ccm Natronlauge. Nach Verschluß des Hahnes *b* nimmt man die Bürette vom Stativ, faßt sie mit der rechten Hand zwischen Daumen und Zeigefinger am Hals unterhalb des oberen Hahnes, mit der linken am Hals oberhalb des unteren Hahnes und läßt die Lauge die Innenwandungen des Apparates entlang laufen, so daß diese überall benetzt werden. Die Absorption geht fast augenblicklich vor sich. Man läßt die Lauge in der wieder festgeklammerten Bürette etwas zusammenlaufen, gießt in den Aufsatztrichter wieder Wasser und läßt davon zunächst etwa 1 ccm durch geringes Öffnen des Hahns *a* (Stellung |) über die Innenwandung nachfließen, um das Absorptionsmittel zusammenzuspülen. Mittels der Nutschflasche wird dasselbe jetzt von unten abgesogen. Ein nochmaliges Nachwaschen von oben mit 1—2 ccm Wasser ist erforderlich im Hinblick auf die nächstfolgende Absorption mit Brom. Zur Ablesung des Absorptionsgasrestes läßt man aus dem Behälter *E* mittels Schlauches *S* mit der bereits angegebenen Vorsicht wieder Wasser von unten in die Bürette steigen, bis nichts mehr nachdringt, und schließt Hahn *b*. Das Gasvolumen im Bürettenraum steht jetzt unter Druck. Nach Ablösen des Schlauches öffnet man den Hahn *b* wieder und läßt von dem Sperrwasser aus der Bürette so viel auslaufen, bis der äußere Atmosphärendruck der hängenden Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht hält. Das Gasvolumen steht nun unter Minusdruck. Bringt man daher den oberen Bürettenhahn in Stellung |, so fließt etwas Wasser aus dem Aufsatztrichter nach, und man hat nur dafür Sorge zu tragen, in letzterem den Flüssigkeitsspiegel bis zur Marke herzustellen, um das Gas in der Bürette unter dem nämlichen Druckverhältnis zu haben wie bei der Abmessung des zu analysierenden

Gasvolumens. Nach Schließen des Hahnes (Stellung _|) wartet man noch eine Minute, bis das Wasser von den Bürettenwandungen abgelaufen ist, und liest den Stand ab. Der Unterschied gegen die erste Ablesung bezeichnet das gesuchte Kohlensäurevolumen. — Bei allen folgenden Messungen der Gasvolumina hat man die nämliche Reihenfolge der Hantierungen zu befolgen, wie soeben beschrieben.

Die schweren Kohlenwasserstoffe können nur mittels Bromwassers bestimmt werden. Man saugt auf die nun bekannte Weise erst wieder die Sperrflüssigkeit ab und läßt sodann das Absorptionsmittel aus einem Schälchen in die Bürette hochsteigen. Es sind etwa 10 ccm Bromwasser anzuwenden. Man faßt die Bürette mit beiden Händen auf die vorbeschriebene Art und schüttelt nun den Inhalt von einer Seite zur andern heftig hin und her durch wiegende Bewegung, die nach jeder Seite noch durch einen kurzen Ruck zu beschleunigen ist. Nach 5 Minuten fortgesetzten heftigen Schüttelns befestigt man die Bürette wieder am Stativ, saugt das Absorptionsmittel von unten ab und läßt dafür etwa $\frac{1}{2}$ ccm Natronlauge aufsteigen, die man zur Beseitigung der Bromdämpfe über die Bürettenwandungen verteilt. Die Dämpfe verschwinden sofort; man spült die Lauge wieder mit zweimal je 1 ccm Wasser aus dem Aufsatztrichter zusammen und nutscht die unten vereinigte Flüssigkeit ab. Sodann läßt man die Sperrflüssigkeit eintreten und verfährt im übrigen zur Ablesung des Gasrestes genau nach der für die Kohlensäurebestimmung beschriebenen Weise.

Den Sauerstoff bestimmt man mittels alkalischer Pyrogallol- oder aber Natriumhydrosulfit-Lösung, die man nach Abnutschen des Sperrwassers in einer Menge von etwa 10 ccm von unten in die Bürette bringt. Es ist 5 bzw. 2 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich, um die Reaktion zu Ende zu führen (vgl. S. 240). Sodann entfernt man wieder die Absorptionsflüssigkeit mittels der Nutschflasche, spült vom Aufsatztrichter zweimal mit je 1 ccm Wasser nach, nutscht wieder ab und bringt den Gasrest wie bei den vorhergegangenen Operationen zur Ablesung.

Zur Absorption des Kohlenoxyds, welche jetzt folgt, dient die salzsaure Kupferchlorürauflösung (S. 239). Man bringt sie nach Abnutschen der Sperrflüssigkeit in größerer Menge, 10—15 ccm, in die Bürette. Das Schütteln erfolgt 5 Minuten lang in genau der nämlichen Art wie bei der Bromabsorption. Man bringt die Bürette wieder an das Stativ und entfernt das Absorptionsmittel, welches erst die Hauptmenge des Kohlenoxyds fortgenommen hat, durch Abnutschen bis auf einen kleinen Rest. Da sich der Gasrest schon bedeutend vermindert hat, so versäume man nicht, in der Nutschflasche erst eine größere Luftverdünnung hervorzubringen, bevor man den unteren Bürettenhahn öffnet. Auch achte man von jetzt ab besonders auf festen Hahnschluß, der sich dadurch leichter sichern läßt, daß man bei jeder Drehung des Kükens mit der einen Hand den Hahnmantel an der verjüngten Seite mit drei Fingern der anderen Hand festhält. — Zur Absorption der letzten Anteile von Kohlenoxyd wird mit einer neuen

Menge Kupferchlorürlösung wieder 5 Minuten lang geschüttelt. Die Entfernung durch Abnutschen hat dann möglichst vollkommen zu geschehen, so daß nur in der Kapillare über dem unteren Bürettenhahn noch etwas Flüssigkeit stehen bleibt. Zur Ausspülung läßt man aus dem Aufsatztrichter zweimal hintereinander je etwa 1 ccm konzentrierte Salzsäure laufen, nutscht die Spülflüssigkeit von unten ab und spült nach mit zweimal je 1 ccm Wasser, welches man gleichfalls von unten entfernt. Nachdem man so jede Spur von Kupfersalz entfernt hat, bringt man noch 1 ccm Natronlauge in die Bürette zur Beseitigung der Salzsäuredämpfe, spült die Lauge wieder mit kleinen Anteilen von Wasser zusammen und nutscht sie ab. Jetzt erst läßt man die Sperrflüssigkeit eintreten und bringt den Gasrest in bekannter Weise zur Ablesung.

Der Wasserstoff wird durch fraktionierte Verbrennung (vgl. S. 246) des Absorptionsgasrestes bestimmt, der aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff besteht. Ein Teil desselben wird mittels der Sperrflüssigkeit aus der Bürette getrieben, um der zur Verbrennung nötigen Luft Raum zu schaffen; man bewahrt ihn einstweilen in der nachfolgend zu beschreibenden Explosionsbürette auf. In der Absorptionsbürette werden etwa 40 ccm Gasrest zurückgehalten, deren Volumen man in der erörterten Weise genau feststellt. Da z. B. bei Steinkohlengas im Gasrest etwa 50 Proz. (entsprechend 20 ccm) Wasserstoff zu erwarten sind, so benötigt man zu seiner Verbrennung nach S. 246 mindestens 50 ccm Luft. Man gibt diese im Überschuß zu dem Gasrest indem man einfach erst den unteren Bürettenhahn öffnet, so daß Sperrwasser ablaufen kann, dann durch den oberen Hahn Verbindung des Gases mit der Luft herstellt (Stellung ‾|), wodurch diese in die Bürette eindringt. Ist das Wasser etwa bis zur Marke Null abgeflossen, hat man also 60 ccm Luft zu dem Gasrest gebracht, so dreht man erst den oberen Bürettenhahn zu (Stellung _|), sodann den unteren Hahn. Da das Gasgemisch unter Minusdruck steht, so kann man, nach Füllung des Aufsatztrichters, aus diesem bei entsprechender Hahnstellung (|) direkt Wasser in die Bürette laufen lassen, bis sich der Druck hergestellt hat, unter dem alle Volumina verglichen werden. Man liest genau ab, um die zugesetzte Luftmenge zu erfahren.

Das bei der Wasserstoffverbrennung nötig werdende Hin- und Herleiten des Gasgemisches erfordert die Zuhilfenahme einer Pipette oder einer zweiten Buntebürette *B*, welche mit der Arbeitsbürette *A* durch das Palladiumverbrennungsröhrchen *v* in der Fig. 27, S. 254 gezeigten Weise verbunden wird. Die Schwanzbohrungen der Büretten sind vor der Verbindung durch Hinausblasen des Wassers in den Aufsatztrichter (Stellung _|) mit Luft zu füllen und sodann vorübergehend in eine Zwischenstellung > zu bringen, damit nicht wieder Wasser nachfließt. Sodann wird die Verbrennungskapillare *v* (S. 247) mittels enganschließender kurzer Gummischlauchstücke als Verbindungsglied eingeschaltet, wobei man darauf zu achten hat, daß die Hahnküken nicht aus ihrem Lager geschoben werden. Die in der

Verbindung herrschende Pressung beseitigt man durch kurzes Lüften des Hahnes der Arbeitsbürette nach dem Aufsatztrichter; es wird sich aus diesem eine Luftblase entfernen. Nun gibt man beiden Hähnen die Stellung ┌ ┐ und beginnt sofort mit Erwärmen der Verbrennungsröhre, z. B. durch eine kleine Spiritusflamme. Durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft wird der im Hals der Hilfsbürette ruhende Wasserfaden in diese zurückgetrieben. Wenn die Verbrennungskapillare an der das Palladium bergenden Verjüngung so weit warm geworden ist, daß sich eben die Flammenreaktion des Glases einstellt (Näheres darüber S. 247), öffnet man erst den unteren Hahn der Arbeitsbürette bei angeschlossenem Schlauch *S*, dann den unteren Hahn der Hilfsbürette, aus welcher das Sperrwasser abfließt, während das Gasgemisch aus der Arbeitsbürette nachdringt. Sobald diese bis an den oberen Hahn mit Wasser gefüllt ist, schließt man den unteren Hahn und dann auch denjenigen der Hilfsbürette. Um das Gasgemisch wieder zurückzuführen, schiebt man den Schlauch *S* auf die Ausflußspitze der Hilfsbürette und setzt ihren Inhalt unter Druck, während man aus der anderen Bürette das Sperrwasser ablaufen läßt. Das Spiel des Hin- und Herleitens wiederholt man zweimal, um sicher zu sein, daß aller Wasserstoff verbrennt. (Beim erstmaligen Hindurchleiten glüht Palladiumasbest an dem gegen den Gasstrom gerichteten Ende.) Wenn zum Schluß die Hilfsbürette bis eben an den oberen Hahn wieder mit Sperrwasser gefüllt ist, so schließt man die beiden unteren Hähne, verlöscht die Flamme und läßt abkühlen, bis der ganze Apparat die anfängliche Temperatur angenommen hat. Dies wird der Fall sein, wenn aus dem oberen Bürettenhahn bei Stellung | kein Wasser mehr aus dem Aufsatztrichter in den Meßraum dringt. Man kann bis zum vollständigen Temperaturausgleich auf 5—7 Minuten rechnen. Die Ablesung des Gasvolumens erfolgt dann in der üblichen Weise; die Verminderung gegen das abgemessene Gas-Luftgemisch bezeichnet die Kontraktion c.

Bei der fraktionierten Verbrennung über Palladiumdraht kommt es mitunter vor, daß kleine Anteile Methan mitverbrannt werden. Zu deren Bestimmung mißt man die gebildete Verbrennungskohlensäure, genau so wie bei der ersten Kohlensäurebestimmung. Einige Schwierigkeit verursacht hier indessen das Abnutschen einer so großen Menge von Sperrflüssigkeit wegen der entstehenden erheblichen Gasverdünnung, und hierfür ist eine gewisse Übung notwendig. Auch muß auf dichten Schluß der Hähne besonders geachtet werden. Die gefundene geringe Kohlensäuremenge ist als Methan zu der Hauptmenge des noch zu bestimmenden Methans hinzuzufügen; da ihr außerdem eine Kontraktion von 2 Vol. CO_2 entspricht, so ist diese von der Kontraktion c abzuziehen, um die Wasserstoffkontraktion zu erhalten.

Methan wird indirekt bestimmt durch Explosion eines anderen Teils des Absorptionsgasrestes, den man vorher schon in der Explosionsbürette zurückgestellt hat. Diese letztere unterscheidet sich von der gewöhnlichen Bürette nur durch zwei in das oberste Ende der Meßröhre

eingeschmolzene Platinelektroden. (Über die elektrische Zündung vgl. S. 245.) Der Aufsatztrichter wird bis zur Marke mit Wasser gefüllt, der obere Hahn in Stellung | gebracht, dann durch Anschließen des Schlauches *S* und Öffnen des unteren Hahnes so viel des Gasrestes durch den Aufsatztrichter abgeblasen, daß nur 8 bis höchstens 10 ccm in der Meßröhre verbleiben, die genau abgelesen werden. Zu ihrer Verbrennung sind (5 ccm Wasserstoff und 4 ccm Methan vorausgesetzt) nach S. 246 etwa 55 ccm Luft erforderlich. Um die Explosion in Rücksicht auf die Bürette zu mäßigen, gibt man etwa 100 ccm Luft hinzu. Nach Öffnen des unteren Hahnes, dann des oberen in Stellung ⌈‾, wird jetzt die Luft durch das unten abfließende Sperrwasser in die Bürette eingesogen. Ist etwa die Marke — 10 (d. i. 10 ccm unter Null) erreicht, so schließt man erst oben, dann unten, läßt aus dem Aufsatztrichter noch so viel Wasser in den Bürettenraum fließen, bis der dort herrschende Minusdruck ausgeglichen ist, und schließt dann wieder diesen Hahn. Der neue Stand gegen den vorigen gibt das beigemengte Luftvolumen an. Bei der nun zu bewirkenden Explosion pflanzt sich die Feuererscheinung dem Auge verfolgbar von oben nach unten fort. — Man entfernt jetzt die Verbrennungskohlensäure genau nach der für Kohlensäurebestimmung gegebenen Regel und mißt den Gasrest, dessen Unterschied gegen das vorher bestimmte Volumen des Gasluftgemisches die Gesamtkontraktion C ausmacht. Diese ist zusammengesetzt aus der Methankontraktion und der bei der vorangehenden Operation bestimmten Wasserstoffkontraktion. Der Unterschied der beiden gibt also die Gesamtkontraktion C für Methan an, und es ist dann, wie S. 242 gezeigt, $CH_4 = \frac{1}{3} C$.

Will man auf alle Fälle sicher sein, ein Explosionsgemisch mit hinreichender Sauerstoffmenge in Händen gehabt zu haben, so schickt man den Explosionsgasrest noch in eine Phosphorpipette, in welcher die Bildung weißer Nebel auf Sauerstoffüberschuß hinweist. — Nach einem vom Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1897, S. 384) angegebenen einfacheren Verfahren, das die Phosphorpipette entbehrlich macht, erbringt man diesen Nachweis durch Abnutschen des Sperrwassers und Einführung von etwa 5 ccm Kalilauge von unten, während man von oben durch den Aufsatztrichter eine Lösung von etwa 0,2 g Pyrogallol in 2—3 ccm Wasser durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in die Bürette fließen läßt. Das Gemenge von Lauge und Pyrogallollösung innerhalb der Bürette bleibt fast farblos, sofern kein Sauerstoff zugegen ist. Enthält der Verbrennungsrest aber nur Spuren davon, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine tiefbraune Farbe an.

Man hat nun alle zur Analyse nötigen Daten, und es sei an der Hand des Beispiels einer Leuchtgasuntersuchung das Ergebnis zur Anschauung gebracht. Für die Ausrechnung von Wasserstoff und Methan hat man erst die gefundene Wasserstoffkontraktion sowie die Kontraktion C von der Explosion auf den gesamten Absorptionsgasrest zu beziehen. Aus der Differenz der beiden Werte ergibt sich die vom Methan bedingte Kontraktion.

I. Absorption. Ablesungen:		Rechnungsdaten:		Prozentisch:	
			ccm		Proz.
Stand bei Beginn	0,1	Angewandt	99,9	Kohlensäure	= 1,2
Nach Absorpt. mit Lauge	1,3			Schwere Kohlenw.	= 3,6
„ „ „ Brom	4,9			Sauerstoff	= 0,4
Nach Absorpt. mit Pyrogallol	5,3			Kohlenoxyd	= 7,9
Nach Absorpt. mit Kupferchlorür	13,2				

Absorptionsgasrest 86,8; auf 100 Gas = 86,9

II. Frakt. Verbrennung.			ccm	Im ganzen Gasrest	
Stand bei Beginn	60,2	Angew. Gasrest	= 39,8	$\left(\text{Faktor } \frac{86,9}{39,8}\right)$:	
Nach Zufügen von Luft	— 0,3	Hinzugemischte Luft	= 60,5		
Nach der Verbrennung	36,6	Kontraktion	= 36,3	Kontraktion c	= 81,3
Nach Absorpt. mit Lauge	36,8	Verbrennungskohlensäure	= 0,2	Kohlensäure	= 0,45
				hieraus: Methan	= 0,45

Wasserstoffkontraktion = c — 2 CO_2 = 81,3 — 2 × 0,45 = 80,4;

Wasserstoff = 80,4 × ⅔ = 53,6

III. Explosion.			ccm	Im ganzen Gasrest	
Stand bei Beginn	90,3	Angew. Gasrest	= 9,7	$\left(\text{Faktor } \frac{86,9}{9,7}\right)$;	
Nach Zufügen von Luft	1,1	Hinzugemischte Luft	= 91,4		
Nach Explos. u. Absorpt. mit Lauge	17,7	Kontraktion C	= 18,8	Gesamtkontraktion C	= 168,6

Methankontraktion = C — Wasserstoffkontraktion
= 168,6 — 80,4 = 88,2

Methan = 88,2 × ⅓ = 29,4
dazu aus der fraktionierten Verbrennung = 0,45

Methan, zus. = 29,85

IV. Rest gegen 100, angenommen als Stickstoff = 3,1

b) Die Jägersche Methode[1]).

Sie beruht, im wesentlichen auf der Bestimmung von Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd auf dem Wege der Absorption, sodann wie schon S. 249 angedeutet wurde, von Wasserstoff und Methan durch fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd bei verschiedenen Temperaturen; also ohne Beimischung von Verbrennungsluft, wodurch der Vorteil erreicht wird, den gesamten Absorptionsgasrest in Arbeit nehmen zu können. Die Apparatur wird durch die Fig. 29 veranschaulicht. Zur Messung des Gases dient die Bunte-Bürette, welche indessen für den vorliegenden Zweck dahin abgeändert ist, daß sich der obere Teil der Meßröhre verengert, um hier genauere Ablesung zu gestatten; und ferner, daß die seitliche

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 764 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 173.

Ableitung am oberen Hahn nicht in der Längsrichtung des zur Schlauchtülle verlängerten Kükens erfolgt, sondern seitlich durch einen an den Hahnmantel angeschmolzenen Rohrstutzen. Die Bürette wird von einem Glasmantel umgeben, in welchen zur rascheren Abkühlung nach der fraktionierten Verbrennung Wasser eingegossen wird.

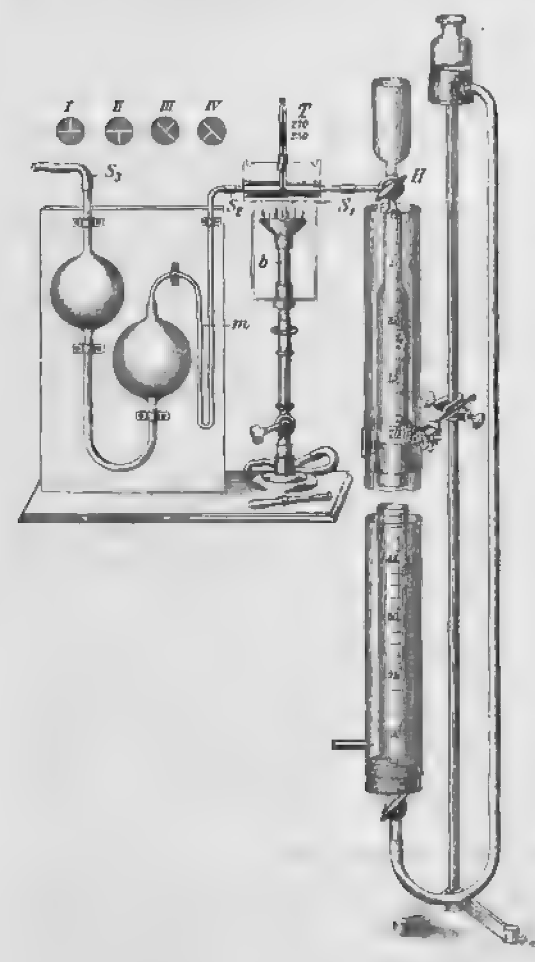


Fig. 29.

Abmessung des Gases, Absorption der Kohlensäure, der schweren Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxyds kann entweder nach der von Bunte angegebenen und S. 255 beschriebenen Art bewerkstelligt werden oder mit Hilfe von Absorptionspipetten (vgl. S. 236).

Zur Vorbereitung der fraktionierten Verbrennung bringt man das mit Kupferoxyd beschickte Röhrchen, welches S. 249 beschrieben und abgebildet ist, mittels kurzer Gummischlauchstücke S_1—S_2 und Drahtbindungen einerseits in Verbindung mit einer Hempelschen Laugenpipette, andererseits mit dem Rohrstutzen an der Bürette. Unterhalb des Verbrennungsröhrchens findet der Bunsenbrenner *b* Aufstellung, der mit besonderem Regulierungshahn und Aufsatz zur Gestaltung einer fächerförmigen Flamme versehen ist. Ein an dem Brenner befestigter Rahmen aus Eisenblech trägt eine Art Dach, durch welches ein kurzes, bis 270° C geteiltes Thermometer gesteckt ist, dessen Kugel sich dicht an die Seite des Verbrennungsröhrchens legt. Vor Beginn des Versuchs erfüllt die Sperrflüssigkeit (Lauge) die Pipette bis zur Marke *m* der Zuleitungskapillare; man stellt diesen Stand her durch Blasen in den Schlauch S_3, bei Stellung I des oberen

Bürettenhahnes. Durch eine Vierteldrehung (Stellung III) wird sodann der Hahn geschlossen. Man beginnt jetzt mit der Erwärmung des Verbrennungsröhrchens, die langsam bis auf 250° C gesteigert und auf dieser Höhe ohne allzu große Schwankungen erhalten wird. Sobald man diesen Zustand erreicht hat, wird der obere Bürettenhahn aufgedreht (Stellung II) und dann der untere bei hochgestellter Niveauflasche. Bei der sich langsam vollziehenden Überführung des Gases aus der Bürette nach der Pipette und wieder zurück verbrennt der Wasserstoff vollkommen. Man läßt abkühlen, bringt die Sperrflüssigkeit in der Pipette wieder genau bis zur Marke *m* und mißt den Gasrest, wie bei der Buntebürette üblich. Die Volumverminderung entspricht dem Wasserstoffgehalt des Gases. — Es ist aber noch eine Korrektur zu berücksichtigen, dadurch bedingt, daß der vor dem Versuch im Verbrennungsröhrchen eingeschlossene Luftsauerstoff mit dem Wasserstoff verbrannt ist, was das Volumen des letzteren um diesen Betrag zu hoch erscheinen läßt. Durch einen blinden Vorversuch mit reinem Wasserstoff, den man in die Bürette füllt, kann man diesen Korrektionswert ein für allemal feststellen. Er beträgt beiläufig 0,5 ccm, um welches Volumen also die gefundene Wasserstoffkontraktion zu verringern ist. (Für die den Schluß bildende Stickstoffbestimmung ist der Korrektionswert nochmals in Rechnung zu ziehen. — Über die Vermeidung der Korrekturen vergl. S. 250.)

Für die nun folgende Methanverbrennung sind weitere Änderungen an der Apparatur nicht vorzunehmen, als daß man das Dach mit Thermometer über der Verbrennungsröhre abhebt. Man erhitzt die Röhre bei stärkerer Flamme auf helle Rotglut und leitet den Gasrest wiederholt über das Kupferoxyd, bis keine Volumverminderung mehr stattfindet. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in der Laugenpipette zurückgehalten. es entspricht also die Volumverminderung direkt (ohne Korrektur) dem Methangehalt des Gases. Selbstverständlich kann die Ablesung erst erfolgen, wenn die durch die Nähe der starken Flamme erwärmten Apparatenteile sich wieder vollständig auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Unter Benutzung des Kühlmantels, in den man Wasser von Zimmertemperatur eingießt, kann die Wartezeit wesentlich abgekürzt werden.

Der unverbrennliche Gasrückstand, vermehrt um das Volumen des vor dem Versuch in der Kupferoxydröhre eingeschlossenen und mitverbrannten Sauerstoffs (Korrektionswert), bezeichnet den Stickstoffgehalt des Gases.

Nach den in der Originalabhandlung angeführten Beleganalysen sind die nach der Jägerschen Methode erhaltenen Ergebnisse genau. Leider läßt dieselbe in bezug auf rasche Ausführung zu wünschen übrig, da die Methanverbrennung sehr trägen Verlauf nimmt.

c) Methode von Drehschmidt [1]).

Bei dieser dient als Sperrflüssigkeit Quecksilber; Druck- und Temperaturschwankungen werden durch Zuhilfenahme der S. 253 erwähnten Pettersonschen Kompensationsvorrichtung ausgeglichen.

Den Apparat selbst, Fig. 30, beschreibt sein Urheber (l. c.) in folgender Weise: Der oben an der Bürette *B* befindliche Hahn *b* hat die aus der Nebenfigur ersichtliche Bohrung und ermöglicht Verbindung von *B* mit den beiden seitlichen kapillaren Ansatzröhrchen, von denen das eine aufwärts gebogene zu dem Differentialmanometer *M* führt, während das andere durch einen übergeschobenen Kautschukschlauch mit einer Pipette verbunden werden kann. Außerdem kann *M* durch Hahn *b* mit dem senkrechten Ansatzrohr des letzteren und so mit der äußeren Luft in Verbindung gesetzt werden.

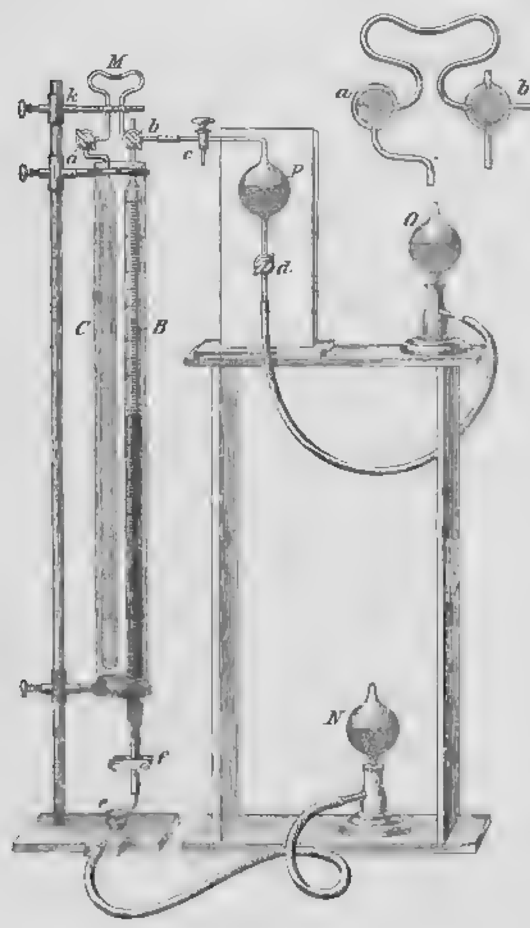


Fig. 30.

Das Kompensationsrohr *C* ist oben mit dem Schwanzhahn *a* versehen, welcher eine aus der Figur ersichtliche eigentümliche Bohrung hat. Je nach der Stellung dieses Hahnes kommunizieren *C* und *M* miteinander oder mit der äußeren Luft, oder sie sind beide abgeschlossen. Ein Manometer *M* mit einem gefärbten Flüssigkeitstropfen aus mäßig verdünnter Schwefelsäure oder hochsiedendem Petroleum sitzt dicht auf den beiden seitlichen, aufwärts gebogenen Ansatzröhren

[1]) Ber. **21**, 3243; Journ. f. Gasbel. 1889, 3; Muspratts Chemie, 4. Aufl., 3. Bd., 1090.

der Hähne *a* und *b*, durch Kautschukschläuche gasdicht damit verbunden. *C*, *B* und *M* werden durch die Klemme k gehalten. An die Bürette schließt sich unten ein Kautschukstück mit dem Niederschraubhahn *f* und ein einfacher Durchgangshahn *e* an. Von letzterem führt ein dickwandiger Kautschukschlauch zu der mit Quecksilber gefüllten Niveaukugel *N*. In dem mit Wasser gefüllten Umhüllungsrohre von *B* und *C* befindet sich noch ein Rührer, bestehend aus einem Kupferdraht mit passend ausgeschnittenem Blech, mit welchem vor jeder Messung umgerührt wird, um Temperaturdifferenzen auszugleichen. In *B* und *C* bringt man einen Tropfen Wasser, damit die eingeschlossenen Gase mit Feuchtigkeit gesättigt sind.

Die Bürette *B* ist mit einer 600 mm langen Millimeterteilung versehen, und man setzt den Büretteninhalt von b bis zum letzten Teilstrich gleich dem Raum 100, der nun mit Quecksilber erst so auskalibriert werden muß (nach Muspratt, l. c.), daß man den Raumwert für jeden Teilstrich in eine Tabelle eintragen kann, welche für alle späteren Messungen zur Grundlage dient. Zu diesen und allen ferneren Ablesungen empfiehlt sich das Ablesemikroskop von Schmidt & Haensch in Berlin.

Behufs Abmessung von genau 100 Raumteilen saugt man das Gas bis ein Stück über das Ende der Teilung in die Bürette und verbindet dann durch Drehen des Hahnes *b* dessen oberes und rechtes Ansatzrohr. Durch Heben von *N* läßt man das Quecksilber bis nahe zum Teilstrich 600 steigen, schließt *e*, rührt das Wasser des Umhüllungsrohres um und hebt den Überdruck des Gases durch kurzes Öffnen von *b* auf. Durch Zusammenpressen von *f* bringt man das Quecksilber genau bis zum Teilstrich 600. Den geringen Überdruck des Gases behebt man wieder durch kurzes Öffnen von *b* und dreht dann den Hahn so, daß *B* mit *M* kommuniziert. Ein gleiches geschieht mit dem Kompensationsrohr C, welches vorher mit der äußeren Luft verbunden war. Der etwa 5 mm lange Index in *M* nimmt nun eine gewisse, bei allen späteren Messungen wieder herzustellende Lage ein.

Zur Ausführung von Absorptionen wird das Gas in Pipetten übergeführt, welche etwas von den Hempelschen abweichen. Die Pipettenkugel *P* hat eine horizontale Ausgangskapillare mit dem kapillaren Dreiweghahn *c* und geht unten in ein weites Glasrohr mit einfachem Durchgangshahn *d* über, welcher durch einen Kautschukschlauch mit der Niveaukugel *O* verbunden ist. Die Pipette ist mit Quecksilber gefüllt. Man kann in dieselbe durch Senken von *O* leicht und schnell eine bestimmte Menge Reagens durch das Schwanzstück von *c* einführen und auch wieder durch Heben von *O* herausbringen Nur bei der für rauchende Schwefelsäure bestimmten, damit ganz angefüllten Pipette ist *O* mit *P* fest durch ein Glasrohr verbunden.

Man verbindet die Bürette mit einer Pipette durch ein kurzes Stück Gummischlauch derartig, daß die beiden Enden der Ansatzrohre von *b* und *c* sich dicht berühren, wobei man Hahn *c* so stellt, daß die bis zu diesem gefüllte, einige Kubikzentimeter Reagens enthaltende

Pipettenkugel abgesperrt ist. Behufs Überführung des Gases schließt man zuerst (durch Drehung von *a*) *C* von *M* und von der äußeren Luft ab. öffnet dann erst die Bürette nach der Pipette zu und läßt durch Heben von *N* das Quecksilber gerade bis zum Hahn *b* steigen, wozu man nach Schließung von *e* die Schraubenklemme *f* benutzt. Wird das betreffende Gas nur langsam absorbiert, so schließt man die Pipette durch Hahn *c* ab, löst die Gummiverbindung, schüttelt kräftig um und verbindet dann wieder mit der Bürette. Wenn beim Zurückführen des Gasrestes nach der Bürette das Reagens bis fast zum Kapillarrohre der Pipette gestiegen ist, so schließt man Hahn *d* so weit, daß das Steigen nur noch langsam erfolgen kann, und dreht ganz zu, wenn die Flüssigkeit bis *c* gelangt ist. Man hebt nun die Niveaukugel *N* so hoch, daß ihr Quecksilberspiegel mit dem der Bürette in gleicher Höhe liegt, und schließt Hahn *e*. Stellt man jetzt die Verbindung zwischen *B* und *M* her, so verschiebt sich der Index von *M* etwas; mittels der Schraubenklemme *f* macht man diese Bewegung rückgängig und setzt hierauf auch *M* und *C* in Verbindung. Infolge hiervon und des Umrührens des Wassers im Umhüllungsrohre bewegt sich meistens der Index von neuem. Man bringt ihn durch Benutzung von *f* in seine ursprüngliche Lage und liest dann ab.

Verbrennungen von Gasen werden mittels der S. 248 beschriebenen Platinkapillare ausgeführt. Man saugt zu dem Gasrest in der Bürette oder einem Teil desselben soviel reinen Sauerstoff oder Luft, daß Sauerstoff überschüssig ist. Aus Kontraktion und Verbrennungskohlensäure berechnen sich nach S. 243 Wasserstoff und Methan.

d) Methode von Pfeiffer [1]).

Apparate: 1) Stativ mit Klammer, Teller und Niveauflaschenträger; 2) Bürette mit Niveauflasche (zu 1 und 2 vgl. Fig. 31); 3) Drei Pipetten für flüssige Absorptionsmittel nach Fig. 20, S. 236; 4) Phosphorpipette nach Fig. 21, S. 240; 5) Explosionspipette nach Fig. 22, S. 245; 6) Stromerzeuger und Induktor (vgl. S. 245 [2]). — Die Methode ist besonders für Leuchtgasanalyse ausgebildet. Auf dem Wege der Absorption werden bestimmt: CO_2, C_6H_6, C_2H_4, O; durch Explosion: H, CO, CH_4 und N, in einer Operation, nach S. 243. Man umgeht also die zeitraubende und nicht sehr zuverlässige Absorption des CO sowie die fraktionierte Verbrennung von H und CH_4. Die ganze Analyse wird dadurch auf $^3/_4$ Stunden abgekürzt, was der Genauigkeit nach S. 253 nur zustatten kommt. Da die schweren Kohlenwasserstoffe als dampfförmige und gasförmige gesondert bestimmt werden, so läßt sich aus dem Ergebnis der Analyse der Heizwert des Leuchtgases mit guter Übereinstimmung zu anderweitiger Feststellung berechnen (vgl. S. 319).

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1899, S. 209; Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 22.

[2]) Die gesamte Apparatur mit geeichter Bürette und kurzgefaßter Anleitung ist erhältlich vom Glasbläser H. Hörold, Magdeburg.

Wie die Pipetten für flüssige Absorptionsmittel, so ist auch die **Bürette** mit Aufsatztrichter und Hahn versehen, wodurch bei Verbindung der beiden Apparatenteile (vgl. die schematische Fig. 33) der schädliche Raum und dadurch bedingte Analysenfehler, die sich sonst mit der Anzahl der Operationen häufen, vermieden werden können [1]).

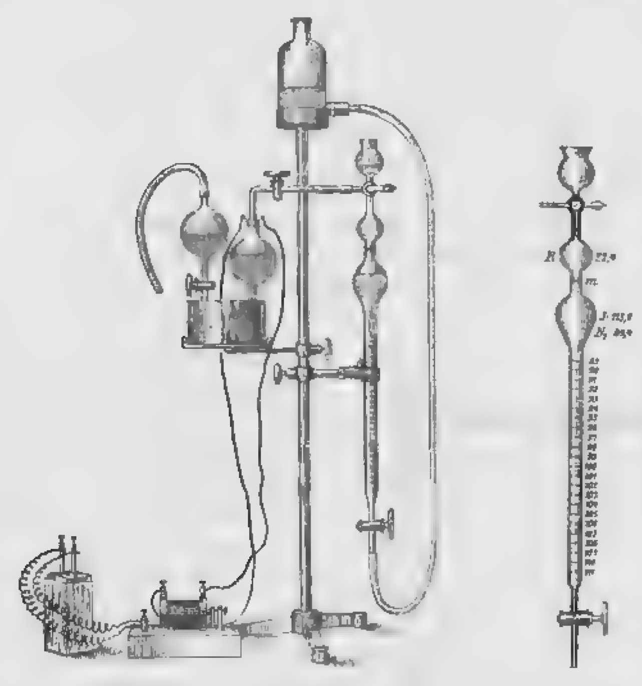


Fig. 31. Fig. 32.

Ferner zeichnet sich die Leuchtgasbürette, Fig. 32, durch Abteilung eines kugelig aufgeblasenen Raumes *R* aus, der sich auf engem, mit Marke *m* versehenen Hals erhebt und zur genauen Abmessung des zur Verbrennung bestimmten Gasrestes dient. Der Gesamtinhalt der Bürette, gemessen von Hahn zu Hahn, ist so groß gestaltet, daß eine Füllung mit Luft zur Verbrennung des vorgenannten Gasrestes (R) hinreicht. Für Leuchtgas- und Leuchtwassergasuntersuchungen müssen sich die Räume ungefähr wie 1 zu 5 verhalten. Die genauen Inhaltsangaben sind in Ätzschrift aufgetragen, wie es die Abbildung als Beispiel darstellt; außerdem findet sich unter dem Gesamtinhalt (J) gleich

[1]) Das vom Verf. bezeichnete Prinzip mit weiteren Einzelheiten der Untersuchungsmethode ist von Pfeifer-Budapest (Zeitschr. des Bayer. Revisions-Vereins 1907, Nr. 23 u. 24) auch auf die Apparatur eines neuen Orsat-Apparates übertragen worden. Für Leuchtgasanalyse genügt jedoch auch dieser verbesserte Orsat, dessen Konstruktion Verf. schon früher vorbereitet hatte, nicht.

der entsprechende Stickstoffgehalt (N_1) der Luft verzeichnet, dessen man bei der späteren Ausrechnung bedarf. Die Bürette bietet also die Möglichkeit genauester Ablesung von Gasrest und Luft, die man hintereinander in die Explosionspipette schickt. — Wie man aus ihrer ferneren Gestaltung erkennen wird, läßt sich, infolge einer Kröpfung des nicht für die Messung beanspruchten Raumes, das eigentliche Meßrohr so eng halten, daß es mit $^1/_{10}$ ccm-Teilung versehen werden kann. Diese Teilung hat ihren Nullpunkt dicht oberhalb der Kugel *R*, bzw. am unteren Ende der Kapillare, weil diese nach dem Zurückführen eines jeden Gasrestes in die Bürette mit Sperrwasser gefüllt ist. Nur bei der ersten Abmessung des Gases ist das nicht der Fall, weshalb hierbei der Kapillareninhalt, beispielsweise 0,2 ccm, mit berücksichtigt werden muß.

Als Sperrflüssigkeit dient Wasser (vgl. S. 251).

Die Probenahme des Gases erfolgt, indem man die Bürette *B* (Fig. 33) durch Hochstellen des Niveaugefäßes bei geöffneten Hähnen b_1 und *b* (letzterer in Stellung ⌉) erst vollständig mit Wasser füllt, die Gasleitung an das kurze Schlauchende *s* anschließt und dann bei teifgestellter Niveauflasche Gas bis kurz unterhalb der Nullmarke ansaugt. Dann dreht man den oberen Bürettenhahn zu, ⌊, desgleichen den unteren, stellt die Niveauflasche wieder hoch und löst die Gaszuleitung.

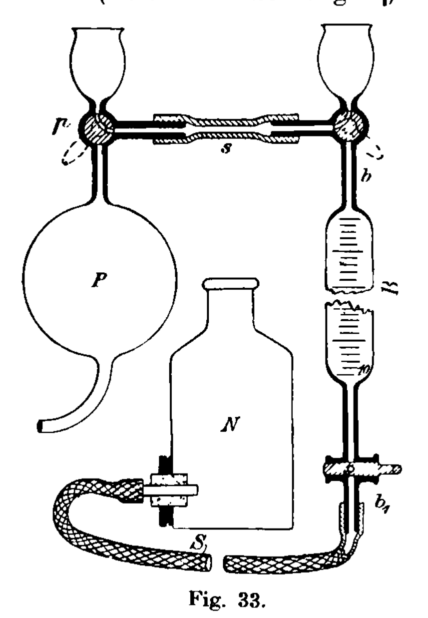


Fig. 33.

Abmessung von 100 ccm. Durch vorsichtiges Öffnen des unteren Hahnes läßt man die Sperrflüssigkeit bis zur wahren Nullmarke [1]) emporsteigen und entläßt den Überschuß des Gases durch kurzes Lüften (⌉) des oberen Bürettenhahnes. Wenn man jetzt die Hahnbohrung sowie den seitlichen Zuleitungsstutzen vom Aufsatztrichter aus mit Wasser füllt (⌋), so darf sich dieser Wasserfaden nach Zurückdrehen des Hahnes in Stellung ⌉ nicht mehr bewegen, zum Zeichen, daß die abgemessene Gasmenge genau unter Luftdruck steht.

Alle Ablesungen erfolgen nach 1 Minute Wartezeit. Zur Vermeidung der Parallaxe empfiehlt sich die Anwendung einer Meniskusblende nach Göckel (Bd. I, S. 63).

---

[1]) Sie liegt beim erstmaligen Ablesen soviel über dem Nullstrich, als dem Inhalt der Kapillare bei *b* entspricht. Dieser Korrektionswert, meist 0,2 ccm, wird für jede Bürette angegeben.

Kohlendioxyd. Man verbindet die Laugenpipette (S. 236, die bis an das Küken gefüllt sein muß, mit der Bürette in der Fig. 33 gezeichneten Weise. Die Hähne beider Apparate haben die Stellung |_ _|, so daß die Aufsatztrichter miteinander verbunden sind. Gießt man daher in den einen etwas Wasser, so verdrängt es die in der Verbindung *b—s—p* befindliche Luft und steigt in dem anderen empor. Sobald dies erreicht ist, dreht man sowohl Pipettenhahn *p* als auch Bürettenhahn *b* gleichzeitig um 180° (Stellungen |¯ ¯|) und drückt das Gas aus der Bürette in die Pipette. Während des Übergangs schüttele man den Pipetteninhalt einmal um, damit das aus den Verbindungswegen mitgenommene Wasser mit der Lauge vermischt werde. Sobald das Sperrwasser aus der Bürette bis in den Pipettenhahn *p* vorgedrungen ist, schließt man den Bürettenhahn b_1. Nach Absorption der Kohlensäure, die nach 1 Minute als beendigt betrachtet werden kann, erfolgt die Zurückführung des Gases: Tiefstellen der Niveauflasche, Öffnen des unteren Bürettenhahnes; wenn dann die Absorptionsflüssigkeit in dem kapillaren Hals der Pipette bis an das Hahnküken *p* gestiegen ist, was allerdings einige Aufmerksamkeit erheischt, dreht man dieses um 180° (Stellung |_), wodurch Wasser des Aufsatztrichters das Gas aus der Verbindung *p—s—b* nach der Bürette zurückdrängt. Ist diese Verbindung sowie auch die Kapillare bei *b* ganz mit Wasser gefüllt, so dreht man die Hähne *b* und *p* zu und schreitet zur Ablesung.

Benzoldampf wird zur Absorption gebracht in einer mit ammoniakalischer Nickelnitratlösung (nach S. 237) gefüllten Pipette von der nämlichen Art und unter ähnlichen Hantierungen, wie zuvor beschrieben. Um kräftig schütteln zu können, wird jedoch hier die Pipette vom Schlauchstück losgelöst. Wenn nach 3 Minuten langem Schütteln der Gasrest wieder in die Bürette zurückgeführt ist, erfolgt daselbst die Absorption der mitgenommenen Ammoniakdämpfe ohne weiteres durch das saure Sperrwasser. Zur Sicherheit läßt man aber noch etwa ½ ccm von der nämlichen Flüssigkeit aus dem Aufsatztrichter der Pipette nach dem Bürettenraum fließen.

Äthylen bestimmt man in gleicher Weise mit Hilfe der Bromwasserpipette (S. 237) durch kräftiges Schütteln während 3 Minuten. Zur Entfernung Bromdämpfe aus dem Gasrest führt man diesen erst direkt in die Laugenpipette über, wobei genau so zu verfahren ist, wie wenn der Rest in die Bürette zurückgeführt werden sollte. Zur Bewegung des Gases saugt man am offenen Teil der Laugenpipette mittels aufgesetzten Schlauches. Dann verbindet man diese Pipette mit der Bürette und bringt den Gasrest nach Füllung der Verbindungswege mit Wasser in die Bürette zurück, wo Ablesung erfolgt.

Sauerstoff. Zu seiner Bestimmung dient die S. 240, Fig. 21 beschriebene Phosphorpipette, welche in Verbindung mit der Bürette auch ohne eigenen Aufsatztrichter den schädlichen Raum zu umgehen gestattet, indem man einfach das als Sperrflüssigkeit dienende Wasser bis in den Bürettentrichter bei Stellung _| des oberen Bürettenhahnes treibt. Es empfiehlt sich, zu dem Ende die Öffnung der Pipettenkugel

mit einem Gummischlauch zu versehen, in welchen man hineinbläst. — Die Hin- und Herführung des Gases gestaltet sich in der einfachsten Weise, indem es nichts zu sagen hat, wenn Wasser vom Bürettennach dem Pipettenraum übertritt oder umgekehrt.

Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Bestimmung dieser 4 Bestandteile erfolgt, wie vorbemerkt, durch Explosion, Messung der Kontraktion der Verbrennungskohlensäure und Hinwegnahme des überschüssigen Sauerstoffs zur Ermittelung des Stickstoffs[1]). — Der abzumessende Gasrest richtet sich nach der Größe der Bürettenkugel *R* (Fig. 32), die sich zwischen 20 und 22 ccm bewegt. Man entläßt erst den Überschuß durch Hochstellen der Niveauflasche, Öffnen des unteren Bürettenhahnes, dann des oberen, ¯|, und Schließen des letzteren, |_, sobald die Sperrflüssigkeit bis nahe zur Marke *m* gestiegen ist. Genaue Einstellung erfolgt jetzt durch Zusammenpressen des Gases, indem man die Flüssigkeit noch bis *m* treibt, dann den unteren Bürettenhahn schließt und den oberen kurz lüftet (¯|) zum Abblasen des Gasüberschusses. Man prüft auf Atmosphärendruck, genau wie für die Abmessung der Hauptgasprobe angegeben (S. 268). — Nun verbindet man die Bürette mit der Explosionspipette, S. 245, Fig. 22, und verdrängt die in den Verbindungswegen ruhende Luft, indem man dem Bürettenhahn die Stellung _| gibt, beide Pipettenhähne öffnet und nun in die Pipettenkugel *B* mittels angesetzten Gummischlauchs bläst, bis das Sperrwasser in den Aufsatztrichter der Bürette vorgedrungen ist. Nach Umdrehen des Bürettenhahnes erfolgt die Überführung des Gasrestes. Man schließt den oberen Pipettenhahn und löst vorläufig die Verbindung.

Zur Abmessung der Verbrennungsluft füllt man die Bürette damit von Hahn zu Hahn: man läßt das Sperrwasser bis zum unteren Hahn ablaufen, schließt den oberen aber erst, wenn der untere nach der Wartezeit von 1 Minute endgültig abgestellt ist. Nachdem die Verbindungswege vom Aufsatztrichter aus mit Wasser gefüllt sind, schließt man wieder die Explosionspipette an und verbindet jetzt die Räume durch Umstellen des Bürettenhahnes, ¯|, sowie Öffnen des Pipettenhahnes. Jetzt führt man auch die Luft zum Gasrest in die Explosionspipette über und schließt deren oberen Hahn (*a*), sobald das Wasser bis zum Explosionsraum *A* nachgedrungen ist. Den in der letzteren befindlichen kleinen Flüssigkeitsrest saugt man vorsichtig nach dem Behälterraum *B* fort, so daß nur noch die U-förmige Verbindung der beiden Kugeln gefüllt bleibt. Hahn *b* wird geschlossen. Es empfiehlt sich, beide Hähne festzudrehen.

Nun erfolgt die Explosion des Gemisches mittels elektrischer Zündung, wobei man sich durch eine vor das Gesicht gehaltene Glasscheibe sichern kann. Man öffnet jetzt Pipettenhahn *b*, so daß die Sperrflüssigkeit wieder in den Explosionsraum zurückströmt, und

---

[1]) Die Zulässigkeit des Analysengangs wird von Schmidt (Journ. für Gasbel. 1900, S. 231) bestätigt.

führt sodann den Verbrennungsgasrest, bestehend aus Stickstoff, Kohlensäure und wenig Sauerstoff, in die Bürette zurück [1]), bis auch das Sperrwasser dahin nachgedrungen ist. Die Ablesung bezeichnet die Menge des Verbrennungsgasrestes; dieser, im Unterschied gegen das Explosionsgemisch (Luft plus Gasrest), bezeichnet die Kontraktion c.

Die nun folgende Bestimmung der Verbrennungskohlensäure CO_2 wird mit Hilfe der Laugenpipette in der bereits oben erläuterten Weise vollzogen. (Die Summe von $c + CO_2$ bezeichnet die Gesamtkontraktion C.)

Den Schluß der Analyse bildet die Hinwegnahme des Sauerstoffs zur Ermittelung des Stickstoffvolums N, unter gleichzeitiger Kontrolle des Sauerstoffüberschusses. Die Absorption geschieht unter den für die Sauerstoffbestimmung gültigen Regeln. —

An einem Analysenbeispiel soll die Reihenfolge der einzelnen Operationen bzw. Ablesungen und Rechnungsdaten veranschaulicht werden, unter Vorausschickung des Folgenden. Gasrest R, Verbrennungsluft J und deren Stickstoffgehalt N_1 finden sich, als konstante Werte für jede Bürette, auf dieser verzeichnet. N_2 entspricht dem gesamten Stickstoff, der zum Schluß die Bürette füllt. $N_2 - N_1 = N$ bezeichnet also den Stickstoff im Gasrest; V den verbrennlichen Bestandteil desselben (R — N); CO_2 die Verbrennungskohlensäure; C die Kontraktion (einschließlich der CO_2), und es ist nach S. 244:

$$H = V - CO_2 \qquad CO = CO_2 + V - \tfrac{2}{3} C \qquad CH_4 = \tfrac{2}{3} C - V.$$

Zur Umrechnung auf 100 sind die zunächst für den Gasrest R berechneten Mengen H, CO, CH_4, N mit dem Faktor G : R zu multiplizieren.

Ablesungen		Rechnungsdaten:	Im Gasrest R:	In 100 Gas:
a) Absorption.				
Stand bei Beginn (mit Korrektur)	100.0			
Nach Absorption mit				
Lauge	98,3			CO_2 - 1.70
Nickellösung	97,27			C_6H_6 = 1,03
Bromwasser	94,48			C_2H_4 = 2,79
Phosphor (G)	93,7			O = 0.78
b) Explosion.				
Angew. Gasrest (R)	22,4	V = 21,55	H 13.75	H = 57,51
Angew. Luft (J)	113,1	C = 41.4	CH_4 6.05	CH_4 = 25.31
Stand nach Explosion	101,9	CO_2 = 7,8	CO = 1.75	CO = 7.32
Stand nach Absorption mit Lauge	94,1			
Stand nach Absorption mit Phosphor (N_2)	90,25	N_1 = 89,4	N = 0.85	N = 3,56

[1]) Gasrest und Luftvolumen sind so bemessen, daß das gesamte Explosionsprodukt etwa 100 ccm ausmacht und also bequem in der Bürette zur Ablesung untergebracht werden kann.

Die nach vorstehender Arbeitsmethode erhaltenen Leuchtgasanalysen gestatten die Berechnung des Heizwertes, mit guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen des Kalorimeters. Näheres darüber ist unter dem Abschnitt „Heizwert des Gases," S. 319, nachzulesen.

Ölgas und Leuchtwassergas (ölkarburiertes Wassergas) werden dagegen, wegen der darin vorkommenden höheren Homologe der Kohlenwasserstoffe (vgl. Gräfe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie 1908, S. 166) genauer bestimmt durch Absorption des CO und fraktionierte Verbrennung von H und CH_4, wozu man jedoch einer Bürette mit höherer Teilung bedarf. Im übrigen richtet sich dann der Analysengang nach dem S. 254 ausführlich beschriebenen. -- Aus der Verbrennungskohlensäure berechnet man nach S. 244 neben Methan auch das Äthan. — Zur genauen Berechnung des Heizwertes reichen aber auch dann die Analysenergebnisse nicht aus, wegen der langen Reihe der schweren Kohlenwasserstoffe, die im einzelnen nicht bestimmt werden können.

Abgekürzte Stickstoffbestimmung.

Die Immediatanalyse auf Stickstoff kann erwünscht sein, um grobe Verunreinigungen des Gases durch Luft oder Feuergase nachzuweisen (vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1907, S. 509). Sie erfolgte dem Prinzip nach am einfachsten mittels der Jägerschen Methode (S. 261); und zwar erhält man, wie Knorre nachweist (Chem. Ztg. 1909, No. 79), bessere Ergebnisse bei direkter Bestimmung aus einer besonderen Gasprobe, als wenn man eine Vollanalyse vornimmt. Da jedoch die Verbrennung über Kupferoxyd zu langsam vor sich geht und dadurch das Ergebnis in Frage gestellt wird, so bevorzugt Verf. eine abgekürzte Bestimmung nach seiner vorbeschriebenen Methode: Etwa 22 ccm Gas (Füllung der Kugel *R* an der Bürette) werden mit der 6 fachen Luftmenge (100 ccm + 1 Füllung der Kugel (*R* in die Explosionspipette geschickt, daselbst verbrannt, direkt in die Kalipipette übergeführt (vgl. S. 269, unter „Aethylen,") von da in die Bürette zurück, dann in die Phosphorpipette gebracht und schließlich zur Messung des Stickstoffs N_2 wieder in die Bürette.

Beispiel: Angewandte Gasmenge 22,4 ccm; hinzugefügte Luftmenge 100,0 + 224 = 122,4 ccm; hieraus berechnet $N_2 = 122,4 \times 79,05 = 96,77$; N_1 (nach Absorption von CO_2 und O) 97,9. N somit 97,9 — 96,77 = 1,13, und in 100 Gas = $\frac{1,13 \times 100}{22,4}$ = 5,04 Proz.

Um eine größere Gasmenge in Arbeit nehmen zu können, benutzt Johannsen (Journ. f. Gasbel. 1909, S. 104) eine Explosionspipette aus Stahl, in welcher 50 ccm Gas mit 50—70 ccm elementarem Sauerstoff verbrannt werden. Dabei ist nicht bedacht, daß unter diesen Verhältnissen eine merkliche Menge Stickstoff mitverbrennt und so der Bestimmung entgeht.

V. Spezielle Bestimmungsmethoden für einzelne Bestandteile in Straßengas und Rohgas.

Gewisse Gase und Dämpfe lassen sich in Gasgemischen auf volumetrischem Wege nur unsicher oder gar nicht bestimmen, wie das Äthylen; auch die volumetrische Bestimmung des Benzoldampfes ist erst in neuerer Zeit befriedigend gelungen (vgl. S. 237). Eine Reihe von Gasbestandteilen, die als Verunreinigungen im Rohgas und Straßengas von Bedeutung sind, entziehen sich ihrer verschwindenden Mengen wegen der volumetrischen Bestimmung; schon die genaue Feststellung des Sauerstoffgehaltes stößt hier auf Schwierigkeiten. Unter den nachfolgend aufzuführenden gewichtsanalytischen, titrimetrischen und kolorimetrischen Bestimmungsmethoden sei auch der volumetrischen Ermittelung des Kohlensäuregehaltes gedacht, sofern für diese besondere Apparate konstruiert worden sind, welche Verteile bieten sollen. — Die Bestandteile des reinen Leuchtgases sind im allgemeinen die nämlichen wie diejenigen des Rohgases; ein Unterschied liegt nur in der quantitativen Zusammensetzung. Die verunreinigenden Bestandteile, welche im Rohgas hauptsächlich zu suchen sind, werden gelegentlich auch im Straßengas mit Hilfe der nämlichen, unter Umständen nur verschärften Methoden zu suchen sein. Anstatt also eine Trennung in zwei Gruppen eintreten zu lassen, sei hier nur zur rascheren Orientierung die Reihenfolge der zu beschreibenden Prüfungsmethoden kurz angeführt: a) Äthylen, b) Benzoldampf, c) Acetylen, d) Sauerstoff, e) Kohlensäure, f) Schwefelwasserstoff, g) organische Schwefelverbindungen, h) Gesamtschwefel, i) Ammoniak, k) Cyan, l) Naphthalin, m) Teerdampf.

a) Äthylen. [1])

Während sowohl die dampfförmigen als auch die gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser vollständig absorbiert werden, worauf ihre Bestimmung der Gesamtmenge nach beruht (vgl. S. 237), werden hierbei die ersteren nur mechanisch niedergerissen, während das Äthylen mit seinen Homologen feste Bromide bildet, aus welchen das Brom durch Thiosulfat nicht mehr herausgeholt werden kann. Haber und Oechelhäuser haben hierauf eine einfache Bestimmungsmethode des Äthylens in Gasgemengen gegründet.

Etwa 90 ccm Gas werden in einer Bunte-Bürette (S. 254) abgemessen. Das Sperrwasser wird in der üblichen Weise bis zum Hahn abgesaugt (genau und wiederholt); dann läßt man an seine Stelle aus einem Porzellannäpfchen, das ganz gefüllt wird, etwa 15 ccm Bromwasser [2]) treten, dessen Stand man abliest. Man saugt noch etwas Wasser nach, bis das in der unteren Kapillare sitzende Brom verdrängt

[1]) Journ. f. Gasbel. 1900, S. 347; vgl. aus S. 238.

[2]) Wegen des Bromverlustes bei offenen Gefäßen bereitet man halbgesättigtes Bromwasser, das in größerer Menge (einige Liter) bereitzuhalten ist.

ist, und schüttelt 2 Minuten. Der Bürettenraum muß jetzt mit überschüssigen Bromdämpfen erfüllt sein. Man läßt diese noch 2—3 Minuten einwirken und bringt dann starke Jodkaliumlösung in die Bürette, mit der man mehrmals kräftig umschüttelt. Der Büretteninhalt wird sodann in ein Becherglas gespült; daselbst wird das freigemachte Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titriert.

Zur Titerstellung des Bromwassers wird ein blinder Versuch angestellt, bei welchem man das Bromwasser bis zum nämlichen Teilstrich in der Bürette steigen läßt wie beim Hauptversuch. Dem Unterschied der Thiosulfatmengen bei beiden Versuchen entspricht das Äthylen, und zwar ist 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat gleich 1,2 ccm Äthylen bei 15° und 760 mm Barometerstand. (Einer Reduktion des angewandten Gasvolums auf gleiche Verhältnisse bedarf es nicht.)

Die Gegenwart von Homologen des Äthylens beeinflußt das Ergebnis nicht, weil die Zahl der bromierbaren Affinitäten sich nur nach den Raummengen richtet. Jedoch kommen nach Fritzsche (Journ. f. Gasbel. 1902, S. 281) in den industriellen Gasen neben den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe noch andere, Brom verbrauchende Bestandteile vor, welche die vorbeschriebene Methode zwar für Steinkohlengas noch als hinreichend, aber z. B. für Ölgas als unzulänglich erscheinen lassen.

Fritzsche (l. c. und Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 456) bestimmt das Äthylen durch Auswaschen einer größeren, abgeschlossenen Gasmenge mit Schwefelsäure unter Erwärmung in einem Wasserbade, nachfolgende Zerlegung der Äthylschwefelsäure durch Kochen mit wenig Wasser und Messung des abdestillierten Alkohols durch Bestimmung des spez. Gewichts. Für die Leuchtgasuntersuchung erscheint das Verfahren leider viel zu umständlich.

b) Benzoldampf.

Das Benzol bildet einen der wichtigsten Bestandteile im Leuchtgas, da von seiner Menge hauptsächlich die Leuchtkraft abhängt, indem diese beiläufig 6 mal so groß ist wie diejenige des Äthylens. Von besonderer Bedeutung ist die Bestimmung des Benzoldampfes im Hinblick auf die von Bunte in Anregung gebrachte kalte Karburation des Straßengases und Wassergases (vgl. S. 234), sowie bei der Destillationskokerei, welche auch aus armen Rohgasen Benzol zur Gewinnung abscheidet. — Eine Kritik der vorhandenen Benzolbestimmungsmethoden ist vom Verf. im Journ. f. Gasbel. 1899, S. 697 gegeben worden. Die volumetrische Bestimmung des Benzoldampfes ist zwar inzwischen gelungen (vgl. S. 237 und 269) durch Absorption mit ammoniakalischem Nickelnitrat, indessen haften dieser Methode noch kleine Mängel an, die auf der Löslichkeit des Äthylens beruhen. Zur Nachprüfung kann es erwünscht sein, andere Wege, als den volumetrischen, einzuschlagen; wir beschränken uns auf die Wiedergabe der brauchbarsten.

1. Berechnung mit Hilfe des spez. Gewichts.

Verfasser berechnet annähernd den Benzoldampf im Leuchtgas aus dem spez. Gew. des Gases und der Gesamtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) in Vol.-Proz. Man berechnet zunächst aus der Gesamtanalyse und dem experimentell bestimmten spez. Gew. des Gases das spez. Gew. s der schweren Kohlenwasserstoffe C_nH_m, nach den unter dem Abschnitt D über „spez. Gew." (S. 309) gegebenen Regeln.

Nun sind im folgenden nach Reihe α die spez. Gew. für

		α		β
a)	Äthylen, C_2H_4	0,9674	C_nH_{2n}	1,0689
	Propylen, C_3H_6	1,4550		
b)	Benzol, C_6H_6	2,7041	C_nH_{2n-6}	2,8008
	Toluol, C_7H_8	3,1875		

Erfahrungsgemäß sind im Leuchtgas die höheren Homologen der beiden Gruppen a und b in untergeordneteren Mengen vorhanden, und es ist hier die Annahme gemacht, daß sie etwa $^1/_5$ von der Stammsubstanz betragen, wonach sich die unter β gegebenen durchschnittlichen spez. Gew. für die beiden Gruppen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-6} berechnen. Gemische der beiden Gruppen werden daher ein durchschnittliches spez. Gew. ergeben, das stets zwischen den beiden abgerundeten Werten 1,0 und 2,8 liegt; dasselbe wird sich dem einen Wert um so mehr nähern, je mehr von dem betreffenden Gas oder Dampf vorhanden ist. Ganz allgemein werden sich die Volumina der beiden Gruppen umgekehrt zueinander verhalten wie die Unterschiede ihrer spez. Gew. gegen das berechnete spez. Gew. s des Gemisches C_nH_m:

$$C_nH_{2n} : C_nH_{2n-6} = (2{,}8 - s) : (s - 1{,}0).$$

Der Gehalt an Benzoldampf beträgt daher in je $(2{,}8-s) + (s - 1{,}0)$ Vol. schweren Kohlenwasserstoffen $(s - 1{,}0)$ Volumen, und in der Gesamtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe (C_nH_m):

$$= \frac{(s - 1{,}0)\, C_nH_m}{(2{,}8 - s) + (s - 1{,}0)} = \frac{(s-1)\, C_nH_m}{1{,}8} \text{ Volumproz. Benzol.}$$

Es werden z. B. gefunden 3.7 Proz. schwere Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) und deren spez. Gew. s berechnet zu 1,7939; hieraus ergibt sich nach obiger Formel: Benzoldampf = 1,6 Proz. und (als Differenz gegen 3,7) Äthylen = 2,1 Proz.[1]).

Nach den l. c. gegebenen Belegen erhält man trotz mancherlei Einwänden, die sich gegen die rechnerische Benzolbestimmung erheben lassen, bei Leuchtgas recht befriedigende, mit den besten Methoden im Einklang stehende Ergebnisse. Man wird natürlich diesen Weg nur

[1]) Anm.: Wenn man selbst die Homologen ganz vernachlässigt und also nach der Formel $\frac{(s - 0{,}9674)\, C_nH_m}{(2{,}7041 - s)\,(s - 0{,}9674)}$ rechnet, erhält man im angezogenen Beispiel 1,7 % Benzoldampf (statt 1,6).

beschreiten, wenn die Unterlagen für die Berechnung nicht erst besonders für diesen Zweck beschafft werden müssen, sondern gelegentlich mitbenutzt werden [1]).

2. Bestimmung durch Ausfrieren.

Sainte Claire Deville (Journ. f. Gasbel. 1889, S. 652, nach Journ. des usines à gaz) bringt das Benzol aus Gasgemischen zur Abscheidung und gewichtsanalytischen Bestimmung durch Abkühlen des Gases auf die konstante Temperatur — 22° C. Das gefundene Gewicht ist zu vermehren um den Betrag von 23.5 g Benzol pro 1 cbm Gas, welche Menge in dem auf — 22° C abgekühlten Gas zurückbleibt. Dieser Korrektionswert ist sowohl aus der Tension des Benzoldampfes bei — 22° berechnet (nach Regnault) als auch durch den Versuch bestätigt.

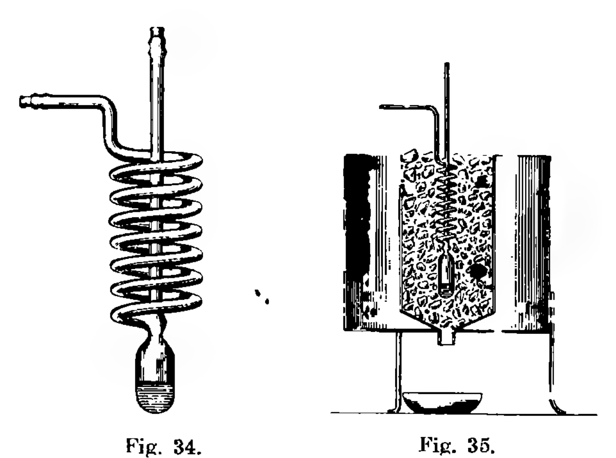


Fig. 34. Fig. 35.

Zur Aufnahme des kondensierten Benzols dient ein gläsernes Schlangenrohr von etwa 7 mm lichter Weite (Fig. 34), das vor dem Versuch, mit Gummistopfen verschlossen, gewogen wurde. Es wird dann auf die durch Fig. 35 veranschaulichte Art mit Kältemischung in ein Kühlgefäß eingepackt, welches zur Wärmeisolierung mit dicken Wänden versehen ist, und das unten einen Abfluß für Tropfwasser besitzt. Als Kältemischung dient das Gemenge von 3 l gut zerstoßenem Eis mit 0,6 l Viehsalz. Ein gleichzeitig eingestecktes Thermometer dient zur Verfolgung der Temperatur, welche bei einiger Übung ziemlich konstant auf — 22° C soll gehalten werden können.

Das Gas muß vor seiner Einführung in die Schlange in einem mit scharf ausgeglühtem Chlorcalcium gefüllten Trockenturm gut

[1]) Ein Vorschlag Knublauchs (Journ. f. Gasbel. 1879, S. 652 und 1880, S. 252 und 274), aus der Leuchtkraft des Gases den Benzolgehalt rechnerisch abzuleiten, hat weitere Annahme nicht gefunden.

getrocknet werden. Zur Verbindung mit der Schlange dient ein möglichst kurzes Stück Gummischlauch. Erst hinter dem Apparat findet eine Gasuhr mit Thermometer Aufstellung zur Messung des hindurchgeleiteten Gases, dessen Temperatur wieder eine normale sein soll, die aber jedenfalls beobachtet werden muß. Das Benzol scheidet sich nun in der Schlangenröhre in fester Form ab. Sollte dadurch Verstopfung eintreten, so muß die Röhre vorsichtig aus der Kältemischung gehoben und einen Augenblick in Wasser getaucht werden, so daß das Benzol schmilzt und in dem unteren Sack zusammenläuft. Alsdann kann das Hindurchleiten von Gas unter Kühlung wieder ungestört seinen Fortgang nehmen. Der Versuch ist auf 6—8 Stunden auszudehnen, bei einem stündlichen Durchgang von 150 l Gas. Man wägt dann wieder die mit den Gummistopfen verschlossene Röhre, um die Menge des aus dem gemessenen Gas abgeschiedenen Benzols zu erfahren, welche man auf 1 cbm Gas berechnet und noch um den konstanten Wert 23,5 g zu vermehren hat. — 1 g Benzol = 279,2 ccm Dampf (Normalvolum). Bezeichnet g das Gewicht des flüssigen Kondensates, V_1 das Volum des angewandten Gases in Liter, t seine Temperatur und b den Druck, so ist der Benzolgehalt

$$= \left(\frac{g \, . \, 1000 \, (273 + t) \, 760}{V_1 \, . \, 273 \, . \, b} + 23{,}5\right) 0{,}02791 \text{ Proz.}$$

Nach den Devilleschen Versuchen bedarf es eines zweiten Schlangenrohres zur vollständigen Abscheidung des Benzols nicht. Aus einer Reihe doppelt ausgeführter Versuche geht hervor, daß die Methode gut übereinstimmende Resultate liefert.

Ein Vorzug des Verfahrens besteht in der Möglichkeit, die Natur der Kondensationsprodukte durch fraktionierte Destillation feststellen zu können. Für Betriebskontrollen ist die Methode ihrer Umständlichkeit halber weniger geeignet [1]).

3. Bestimmung als Dinitrobenzol.

Ein Nitriergemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure verwandelt Benzoldampf in den kleinen Mengen, wie sie in Gasgemischen vorkommen, quantitativ in Dinitrobenzol, das leicht gefaßt werden kann, indem es in Wasser schwer, in Äther dagegen leicht löslich ist. In Gegensatz hierzu sind die Reaktionsprodukte des Säuregemisches auf Äthylen leicht löslich in Wasser und mit Äther nicht extrahierbar. Harbeck und Lunge (Zeitschr. f. anorg. Chem., 16, 41; 1898) gründen hierauf eine Methode zur Bestimmung von Benzol neben Äthylen.

[1]) Eine von Müller (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 433; vgl. auch ebenda 1905, S. 292) in Anlehnung an ältere Versuche vorgeschlagene Benzolbestimmung durch Absorption in gekühltem Paraffinöl und Wägung des verschluckten Benzols ist für die Leuchtgasanalyse nicht scharf genug.

Die Fünfzehnkugelröhre *K*, Fig. 36, wird mit etwa 110 ccm Säuregemisch beschickt, bestehend aus gleichen Gewichtsmengen konzentrierter reiner Schwefelsäure und rauchender reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52. An diese Röhre schließen sich die zwei Waschflaschen *h* und *i*, welche zur Hinwegnahme der Säuredämpfe mit Natronlauge beschickt sind. Den Schluß bildet die zur Gasmessung dienende, etwa 11 l fassende Flasche *M* mit Wasserfüllung. Diese besitzt einen vierfach durchbohrten Korken, der mit Siegellack luftdicht aufgesetzt ist und die Gaszuleitung *g*, das Heberrohr *n* als Wasserabfluß, das Quecksilbermanometer *m*, und das Thermometer *t* trägt. Die Abflußröhre *n* endet etwa 20 ccm unterhalb des Flaschenbodens in einer ausgezogenen Spitze; ein dazwischen geschaltetes Schlauchstück mit Quetschhahn *q* dient zur Regelung des Abflusses in den untergestellten Meßkolben *v*. — Wo Kautschukverbindungen in den von Gas durchströmten Teilen des Apparates unumgänglich notwendig werden, sind solche für genaue Versuche durch Drahtbindungen zu sichern und mit Schellacklösung zu überstreichen. Aller mit den Salpetersäuredämpfen in Berührung kommender Kautschuk ist auf der Innenseite durch Einfetten mit Vaselin gegen den Angriff zu schützen.

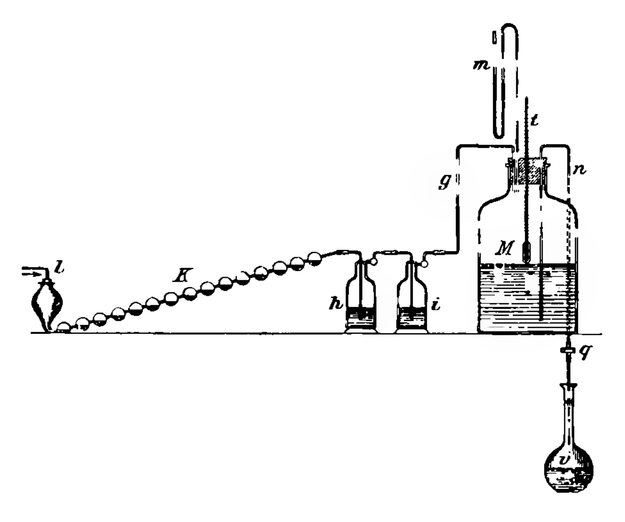


Fig. 36.

Die Arbeitsweise ist nun die folgende. Vor dem Versuch steht die über dem Wasserspiegel in *M* eingeschlossene Luft unter Atmosphärendruck; der Quecksilberfaden muß in beiden Schenkeln des Manometers *m* gleich hoch stehen. Man setzt nun die Zuleitung *l* mit der Gasquelle (Leitung) in Verbindung und lüftet den Schraubenquetschhahn *q*, so daß das Sperrwasser des Gasmessers *M* in dünnem Strahl in den Meßkolben abfließt, mit einer Geschwindigkeit von un-

gefähr 6 l die Stunde. Der Druck in der Flasche *M* soll sich dabei so wenig als möglich ändern. Das ablaufende Wasser ist zu messen. Gegen Ende des Versuchs, wenn noch etwa 200 ccm an 10 l fehlen, öffnet man den Quetschhahn *q* stärker, so daß sich der Meßkolben rasch bis zur Marke füllt und in der Flasche *M* Unterdruck entsteht. Hahn *q* wird nun geschlossen, mit der Zuleitung des Gases aber noch so lange fortgefahren, bis das Manometer *m* wieder Atmosphärendruck anzeigt. Zu dem Ende muß man die Tauchung in den Flaschen *h* und *i* aufheben sowie der Kugelröhre eine wagerechte Lage geben. — Wenn sich Druck und Temperatur während des etwa 2 Stunden dauernden Versuches nicht geändert haben, so hat man 10 l Gas durch den Apparat hindurchgeleitet, plus dem Volumen der in dem Nitriergemisch zurückgehaltenen schweren Kohlenwasserstoffe und der in den Laugenflaschen verschluckten Kohlensäure des Gases, welche Bestandteile in einer besonderen Probe volumetrisch zu bestimmen sind. Temperatur des Gases an *t* sowie Barometerstand sind für die spätere Volumkorrektion aufzuzeichnen.

Zur Abscheidung des im Säuregemisch zurückgehaltenen Dinitrobenzols wird der Inhalt der Kugelröhre *K* in ein 2 l fassendes, zu einem Drittel mit Eis und etwas Wasser gefülltes Becherglas eingegossen und mit Wasser nachgespült. Dann wird mit etwa 300 ccm Natronlauge (1 : 3) unter Eiskühlung neutralisiert. Das Dinitrobenzol scheidet sich bei längerem Stehen großenteils als schöne, fast weiße Krystallisation ab, die zum Teil an der Oberfläche schwimmt. Die darunter stehende klare Flüssigkeit wird möglichst vollkommen in einen Scheidetrichter abgegossen und durch ein Filter, das man auf einer kleinen Nutsche ausgebreitet hat, filtriert. Zuletzt wird auch die Krystallisation auf das Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Schwefelsäurereaktion mehr ergibt. Man wiegt nach Trocknung bei 70—80° oder über Schwefelsäure im Vakuum.

Um noch die im Filtrat und Waschwasser gelöste Dinitrobenzolmenge zu fassen, wird diese gesamte Flüssigkeit auf ein rundes Volumen gebracht, beispielsweise 2250 ccm; hiervon wird $^1/_{10}$, nach dem Beispiel also 225 ccm, im Scheidetrichter ausgeäthert. Man schüttelt zweimal mit 50 ccm Äther, je 10—15 Minuten. Die vereinigten Auszüge werden in einem Rundkolben durch Destillation vom Äther befreit; die letzten Anteile Äther und Wasser werden durch Hindurchleiten eines Luftstroms entfernt. Der Rückstand enthält noch Salze, welche in absolutem Äther unlöslich sind. Er wird daher mit solchem aufgenommen, in eine tarierte Glasschale filtriert und ausgewaschen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels erhält man aus der Gewichtszunahme die Menge des Dinitrobenzols, welche mit 10 zu multiplizieren und zu der bereits bestimmten Hauptmenge hinzuzufügen ist.

Korbuly (Inauguraldissertation, Zürich 1902) schlägt vor, einen Bruchteil des Reaktionsproduktes direkt auszuäthern, die Auszüge durch Hinzufügen von Pottasche zu trocknen und dann das Filtrat mit der Glinskyschen Siederöhre zu destillieren.

Aus der Gesamtmenge Dinitrobenzol berechnet sich das Benzolgewicht durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4643.

Für die Umrechnung auf Raummenge ist zunächst zu beachten, daß 1 l Benzoldampf bei 0° und 760 mm Druck 3,5821 g wiegt, trocken gemessen, und daß Wasserdampf $^9/_{40}$ von der Dichte des Benzoldampfes besitzt. Bezeichnet nun: t die Gastemperatur; b den Barometerstand; e die Wasserdampftension; s den Gehalt des Gases an CO_2 und C_nH_m in Volumproz.; N das Dinitrobenzolgewicht in Gramm; W den in der Saugflasche gemessenen Gasrest; so berechnet sich der Benzoldampfgehalt des Gases wie folgt:

$$C_6H_6 = 98{,}505 \frac{N\,(1 + 0{,}03665\,t)\,(100 - s)}{W\,(b - {}^{31}/_{40}\,e)} \text{ Volumproz.}$$

Vereinfachte Dinitrobenzolmethode des Verfassers (Journ. f. Gasbel. 1899, S. 697; Chem.-Ztg. 1904, S. 884). Sie unterscheidet sich von der vorbeschriebenen dadurch, daß nicht strömendes Gas, sondern ein ruhendes Gasvolum mit dem Säuregemisch zur Reaktion gebracht wird, woraus sich eine Reihe leicht zu erkennender Vorteile ergibt [1]). Eiskühlung hat sich hier als entbehrlich erwiesen, dagegen ist eine Reinigung des Reaktionsproduktes durch Blutkohle vorgesehen. Das Dinitrobenzol wird nicht durch Wägung bestimmt, wegen der nachweisbaren Verluste beim Trocknen, sondern durch Titration mit Zinnchlorür nach Limpricht (D. chem. Ges. Ber. **11**, 35; 1878): $R.NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = R.NH_2 + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$.

Als einziger Apparat zur Messung, Nitrierung des Gases und Ausätherung des Reaktionsproduktes dient ein ½ l fassender Scheidetrichter, dessen Inhalt genau ausgemessen ist. Vor dem Versuche werden Glashahn und Stöpsel zur Dichtung mit je 1 Tropfen Schwefelsäure eingeölt. Der Scheidetrichter wird bei gelüftetem Stöpsel umgekehrt in ein Stativ gespannt und von der Abflußröhre (oben) aus mit dem zu prüfenden Gase gefüllt, welches nach 2 Minuten die Luft verdrängt hat. Man schließt, lüftet nach Ablösen des Zuleitungsschlauches den Glashahn einen Augenblick, um Atmosphärendruck herzustellen, und notiert diesen sowie die Temperatur des Versuchsraumes. Nun gießt man in die — nach oben gerichtete — Abflußröhre 2 ccm Säuregemisch (gleiche Teile konz. Schwefelsäure und stark rauchender Salpetersäure). Durch Öffnen des Hahnes läßt man die Säure vorsichtig bis auf den letzten Tropfen ins Innere des Scheidetrichters fließen und verteilt die Flüssigkeit durch Neigen wiederholt an den Wandungen. Nach ½ Stunde hat sich die Benzolabsorption vollzogen. Zu dem nochmals über die Gefäßwandungen verteilten Reaktionsprodukte schüttet man jetzt ohne Verzug 30 ccm konz. Sodaauflösung durch die gewöhnliche Einfüllöffnung und schwenkt um, bis die Dämpfe sich verzogen

---

[1]) Die nachträgliche Ermittlung des angewandten Gasvolumens aus dem Gasrest führt übrigens zu ungenauen Werten, weil auch ein Teil des CO durch das Nitriergemisch zum Verschwinden gebracht wird (vgl. Treadwell und Stokes, Ber. chem. Ges. **21**, 31).

haben. Man neutralisiert nötigenfalls zu Ende und säuert zum Schluß mit Salzsäure wieder ganz schwach an. Eines besonderen Indikators bedarf es nicht; der Farbumschlag von orangerot (alkalisch) nach weingelb (sauer) bezeichnet die Reaktion hinreichend. Durch Schütteln entfernt man zunächst den Überschuß an Kohlensäure. Sodann wird zweimal mit je 50 ccm Äther, Schüttelzeit 5 Minuten, das Nitrierprodukt ausgezogen und in ein Kölbchen gebracht, in welchem sich etwa 1 g scharf getrocknete Pottasche und $\frac{1}{2}$ g feine Blutkohle befinden. Damit bleibt die anfangs stark gelbrot gefärbte Flüssigkeit mehrere Stunden unter gelegentlichem Schütteln stehen. Sie wird dann in ein 200-ccm-Meßkölbchen filtriert, mit absolutem Äther nachgewaschen und auf ein Wasserbad gestellt zur Abtreibung des Lösemittels. Sobald dies eben erreicht ist, werden etwa 10 ccm Alkohol und genau 10 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn, in Salzsäure gelöst, mit 50 ccm konz. Säure und Wasser zu 1 l verdünnt) versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man verdünnt im Kölbchen bis zur Marke mit Wasser und titriert jetzt 20 ccm (= $^1/_{10}$) der Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärkekleister (a). Zur Titerstellung werden in einem anderen Versuche 10 ccm der Zinnchlorürlösung mit 10 ccm Alkohol im 200-ccm-Meßkölbchen während 10 Minuten erwärmt, verdünnt und hiervon 20 ccm mit Jod titriert, wie vorbeschrieben (b). Der Unterschied der Titrationen b und a gibt den Jodverbrauch für Dinitrobenzol an, dessen Gesamtgewicht (b — a) 10 . 0,0014 g beträgt.

Die Umrechnung des Dinitrobenzolgewichtes auf Volumprozent Benzoldampf im untersuchten Leuchtgas geschieht auf folgender Grundlage: 1 g Dinitrobenzol = 0,4643 g Benzol; 1 g Benzol = 279,2 ccm Dampf bei 0° und 760 mm Druck. Bezeichnet man daher das gefundene Dinitrobenzolgewicht mit g und die angewandte Gasmenge (Inhalt des Scheidetrichters) mit J, so ist der Benzoldampfgehalt in Vol.-Proz.

$$= g \cdot 0{,}4643 \cdot 279{,}2 \frac{(273 + t)\,760}{273 \cdot b} \cdot \frac{100}{J} = \frac{36090}{J} \cdot g \cdot \frac{273 + t}{b}.$$

(An Stelle des Quotienten 36090 : J kann man natürlich eine für den betreffenden Scheidetrichter geltende Konstante treten lassen.) — Die Übereinstimmung der auf titrimetrischem Wege erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen der gewichtsanalytischen Methoden ist eine befriedigende. Die gute Übereinstimmung der einerseits nach Harbeck-Lunge, andererseits nach dem Verfasser gewichtsanalytisch festgestellten Benzolgehalte in Leuchtgas geht aus folgenden Beleganalysen hervor, welchen zum Vergleich auch die Ergebnisse nach dem volumetrischen Verfahren O'Neills (S. 237) hinzugefügt sind [1]:

Vol.-Proz. Benzoldampf	a	b	c
nach Harbeck-Lunge	1,22	1,19	1,14
„ Pfeiffer	1,19	1,15	1,27
„ O'Neill	1,3	1,05	1,1

[1] Genauere Nachweise darüber sind in der vorigen Auflage dieses Werkes, Bd. II, S. 610, mitgeteilt.

c) Acetylen.

Im Leuchtgas ist Acetylen von untergeordneter Bedeutung, da es nur bis zu 0,1 Volumprozent vorkommt; sein Nachweis hat hier nur wissenschaftlichen Wert. In größeren Mengen, bis 1 Volumprozent, findet es sich in den Verbrennungsprodukten der zurückgeschlagenen Bunsenflamme (Pfeiffer, Das Gas, S. 13). — Zur gewichtsanalytischen Bestimmung leitet man etwa 50 l mittels Gasuhr gemessenes Gas durch eine schwach ammoniakalisch gemachte Auflösung von etwa 1 g Silbernitrat (Winkler, Gasanalyse, S. 83), welche alles Acetylen zu Acetylensilber $(C_2Ag_2H_2)O$, aber auch etwaigen Schwefelwasserstoff bindet. Der alsbald ausfallende Niederschlag ist demgemäß erst weißlich, wird aber nach und nach dunkler. Man wäscht ihn auf einem Filter bis zum Verschwinden der Silberreaktion aus. Dann übergießt man mit verdünnter Salzsäure, um das Acetylensilber in Chlorsilber zu verwandeln, und löst dieses mit Ammoniakflüssigkeit durch Auswaschen des Filters [1]. Die Silberlösung wird wieder mit Salzsäure versetzt, das Chlorsilber zur Wägung gebracht.

1 g AgCl entspricht 0,09072 g oder 84,03 ccm C_2H_2 bei 15° C und 760 mm Druck, feucht [2].

d) Sauerstoff.

Für genaue Bestimmung der geringen Beträge an Sauerstoff, welche im Leuchtgas vorkommen, reichen die volumetrischen Methoden der technischen Leuchtgasanalyse nicht immer aus. Für die Güte des Leuchtgases ist der geringe Sauerstoffgehalt auch ohne Belang; wohl aber ist seine Kenntnis von einiger Wichtigkeit für die Fabrikation des Gases, nachdem man fast allgemein dazu übergegangen ist, dem Rohgas vor der Reinigung absichtlich 1—2 Volumprozent Luft beizumischen, um die Regeneration der Reinigungsmasse schon innerhalb der Kästen selbst sich wenigstens teilweise vollziehen zu lassen. Die Einverleibung der Regenerationsluft zum Rohgas erfolgt durch eine Abzweigung der unter Minusdruck stehenden Rohrleitung vor dem Sauger; die eingesaugte Luft wird mittels einer eingeschalteten Gasuhr von Zeit zu Zeit gemessen und ihre Durchgangsgeschwindigkeit mittels eines Ventils nach Maßgabe der Gasproduktion geregelt. Es liegt auf der Hand, daß größere Schwankungen in der prozentualen Beimengung von Luft zum Gas kaum zu vermeiden sind, da diese mit der Erzeugung bzw. dem Gang des Saugers und dem Unterdruck vor letzterem sich ändert.

---

[1] Der Rückstand auf dem Filter ist nicht immer Schwefelsilber.

[2] Litergewicht des Acetylens = 1,1588 (normal); folglich entspricht 1 g AgCl $= 0{,}09072 \cdot \frac{1000 \cdot 288 \cdot 760}{1{,}1588 \cdot 273\,(760 - 12{,}7)} = 84{,}03$ ccm C_2H_2 bei 15°, feucht.

1. Kolorimetrische Bestimmung nach Pfeiffer[1]).

Auf die intensive Farbstoffbildung beim Zusammentritt von Pyrogallussäure und Ätzlauge bei Gegenwart von Sauerstoff hat Verf. eine kolorimetrische Bestimmung des letzteren gegründet. Die Bunte-Bürette bietet ein vorzügliches Instrument, um die genannten Reagenzien unter Ausschluß atmosphärischen Sauerstoffes zusammentreten zu lassen. Hat man nämlich ein sauerstofffreies Gas in der Bürette abgemessen, so braucht man nur in der S. 256 ausführlich beschriebenen Weise das Sperrwasser durch den unteren Bürettenhahn abzuziehen und dafür etwas Lauge einsteigen zu lassen; die Pyrogallollösung wird in den Aufsatztrichter gegossen und durch vorsichtiges Öffnen des oberen Hahnes bis auf einen kleinen Rest in die Bürette fließen gelassen. Die sich innerhalb der Bürette vereinigenden Flüssigkeiten ergeben keine Galloflavinreaktion, sofern Sauerstoff nicht zugegen ist. Bei Anwesenheit des letzteren, auch in den geringsten Mengen, tritt die charakteristische, karamelbraune Färbung auf, wenigstens nach einigem Schütteln. Bis zu 3—4 Proz. Luftgehalt des Gases lassen sich die durch verschiedene Sauerstoffmengen hervorgebrachten Farbentöne noch deutlich voneinander unterscheiden.

Der Versuch selbst gestaltet sich, die Kenntnis der Hantierung mit der Bunte-Bürette vorausgesetzt (S. 254), wie folgt: Nachdem 100 ccm in der Bürette abgemessen sind, saugt man das Wasser von unten fort und führt dafür 5 ccm Kalilauge 1 : 2 in die Meßröhre ein. Man bezeichnet die Höhe, welche diese Flüssigkeitsmenge in der Bürette einnimmt, ein für allemal mittels eines leisen Feilstriches. Sodann gibt man oben in den Trichter, der vorerst nur in der Kapillare Wasser enthält, 0,2 g Pyrogallol, das man mit 2 ccm Wasser übergießt, so auflöst und dann bis auf einen Tropfen, der die Kapillare abschließen soll, in die Bürette fließen läßt. Durch 2 Minuten langes Umschütteln wird jetzt die Sauerstoffabsorption bewirkt. Hierauf läßt man zum Büretteninhalt von unten so viel sauerstofffreies Wasser (s. u.) treten, daß eine ein für allemal festzuhaltende Marke, am besten 0, erreicht wird. Nach 2 Minuten vom Schluß des Schüttelns ab vergleicht man die eingetretene Färbung mit einer solchen in einem weiten Reagenzglas, die man daselbst in 10 ccm Wasser durch $^{1}/_{10}$ N.-Jodlösung erzeugt hat, indem man die Tönung durch tropfenweisen Zusatz des Färbemittels dem Büretteninhalt gleicht macht. Die Beobachtung gewinnt an Schärfe, wenn man die beiden Röhren mit der einen Hand gegen das Licht hält, die andere Hand quer über die Röhren legt und bloß zwischen den Fingern einen Spalt zum Hindurchblicken frei läßt. Die angewandte Tropfenzahl des Färbemittels entspricht einem bestimmten Luftgehalt, der, wie unten angegeben, empirisch hergestellt wird, und der für weitere Fälle aus einer kleinen Tabelle direkt abgelesen werden kann.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1897, S. 354.

Die als Vergleichsflüssigkeit dienende $^1/_{10}$ N.-Jodlösung enthält einen Zusatz von 2 Teilen Jodkalium auf 1 Teil Jod, was ihre Färbung bestimmt; in der Verdünnung sind die Töne dieser Flüssigkeit denjenigen des Galloflavins völlig gleich. Zur Ermittelung des „Titers" dieser Vergleichsflüssigkeit werden künstliche Gasgemische von ½, 1 2, 3 Proz. Luftgehalt in der Bunte-Bürette mit alkalischem Pyrogallol genau nach der zuvor beschriebenen Methode behandelt. Hat man die Bürette bis zur Nullmarke mit Wasser gefüllt, so gibt man in das zur Aufnahme der Vergleichsflüssigkeit bestimmte Reagenzglas 10 ccm Wasser und läßt aus einem Röhrchen tropfenweise so viel der Jodlösung hinzufließen, bis die Flüssigkeit denselben Farbenton wie der Büretteninhalt zeigt. Ein Tropfen mehr oder weniger ist für das Auge deutlich unterscheidbar. Beobachtung erfolgt jedesmal 2 Minuten nach Aufhören des Schüttelns. Es wurden beispielsweise für verschiedene Luftgehalte die folgenden Tropfenzahlen gefunden: ½ Proz. Luft = 4 Tropfen; 1 Proz. = 11 Tropfen; 2 Proz. = 33 Tropfen; 3 Proz. = 66 Tropfen. Es sind dies Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen, deren Grenzzahlen im ungünstigsten Falle einen Fehler von ¼ Proz. Luft (0,05 Proz. Sauerstoff) bedingen könnten. Es empfiehlt sich, die gefundenen Werte in einer Schaulinie (auf sog. Millimeterpapier) darzustellen, welche die Luftgehalte zur Abszisse, die Tropfenzahlen zur Ordinate hat, um schwieriger Interpolationen enthoben zu sein. — Um die auf Luftmengen bezüglichen Werte in solche für den entsprechenden Sauerstoff umzuwandeln, hat man sie bloß mit 0,21 zu multiplizieren.

Die zum Einstellen der Vergleichsflüssigkeit erforderlichen Luft-Gasgemische erzeugt man am einfachsten in der Bürette selbst. Etwa 100 ccm Gas werden in derselben zunächst auf die eine oder andere der bekannten Methoden von Sauerstoff befreit. Sodann mißt man die Luftmenge — ½, 1, 2 oder 3 ccm — mittels einer von der Spitze an geteilten Meßpipette ab, indem man deren Saugende mit der Schlauchleitung des kleinen Wasserbehälters verbindet, der bei der Bunte-Bürette im Gebrauch steht. Man läßt das Wasser in dem Meßröhrchen bis zur gewünschten Marke ansteigen, führt die Spitze in das kurze Schlauchstück, welches gewöhnlich den seitlichen Fortsatz des Dreiwegehahnes der Bürette bildet, dreht diesen Hahn um 180° und drückt nun die Luft aus dem Röhrchen mittels nachströmenden Wassers in die Bürette. Sodann wird der Hahn wieder zurückgedreht.

Der meist nicht unerhebliche Luftgehalt des Wassers kann bei der Menge, die man in die Bürette beim Auffüllen auf die Marke 0 bringt, bis 0,1 ccm Sauerstoff ausmachen. Diese Menge ist freilich an sich nur gering, und da sie keinen großen Schwankungen unterworfen sein dürfte, so schadete sie im allgemeinen, da man stets mit gleicher Wassermenge arbeitet, der Anwendung kaum. Will man jedoch von dieser Konstanten ganz unabhängig sein, insbesondere, um beim qualitativen Nachweis ein schärferes Ergebnis zu haben, so muß man sich zu den Versuchen sauerstoffreies Wasser besonders bereiten.

Verf. gewinnt solches durch Berührung des Wassers mit Zink. Letzteres läßt sich besonders reaktionsfähig machen durch Übergießen mit Wasser, dem man 1 oder 2 Tropfen Kupfervitriolauflösung zugesetzt hatte; nach $\frac{1}{4}$ Stunde läßt man die Flüssigkeit ablaufen und wäscht mit Wasser aus. Derart behandeltes granuliertes Zink füllt man in eine zweifach tubulierte Woulffsche Flasche von $\frac{1}{2}$ l Inhalt. Durch den einen Tubus führt ein Rohr, das mit *a* bezeichnet sei, bis zum Boden des Gefäßes, unten mit einem Wattebausch endigend, der Zinkoxydflocken zurückhalten soll; das oben herausragende Rohrende ist mit etwa 10 cm langem Gummischlauch nebst Quetschhahn versehen. Der zweite Tubus trägt mittels doppelt durchbohrten Stopfens zwei kurze Röhren. Die eine, *b*, ragt ein wenig in die Flasche hinein. Die andere, *c*, schneidet mit dem Stopfen in der Flasche ab; oben trägt sie ein Stück Gummischlauch mit Glasstäbchenverschluß. — Die Flasche wird mit Wasser gefüllt, das man zunächst mit Leuchtgas sättigt (Rohr *a* an die Gasleitung, *b* an einen Saugapparat). Durch Aufstoßen der Flasche auf die flache Hand entfernt man zwischen den Zinkstücken sitzend Gas- und Luftblasen. Man verbindet nun Rohr *b* mit dem Leitungsschlauch des zur Bunte-Bürette gehörenden Wasserbehälters und setzt so die Flasche unter Druck. Durch Lüften des Stopfens *c* läßt man die oben angesammelten Gase entweichen. Nach einigen Stunden wird sich das Wasser in der Flasche sauerstoffrei erweisen: wenn man alkalisch macht und mit einem Tropfen Manganchlorürlösung versetzt, so entsteht in einer Probe des Wassers ein völlig weißer Niederschlag von Manganoxydulhydrat. Man entnimmt das Wasser zum Gebrauch aus Rohr *a*, indem man es durch Lüften des Quetschhahnes in den Gummifortsatz und von da in die Bürette, über deren Abflußspitze man den Schlauch schiebt, emporsteigen läßt. Das aus dem oberen Reservoir nachfließende Wasser tritt alsbald mit dem Zink in Berührung; da es von diesem in der freien Bewegung gehemmt ist, gelangt es bei allmählicher Entnahme nicht eher an den Boden der Flasche, bevor es seinen Sauerstoff abgegeben hat.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs im Rohgase bedarf es erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs durch Lauge, da dieses Gas bei Gegenwart von Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol eine mehr burgunderrote Färbung hervorbringt.

2. Jodometrische Bestimmung.

In Anlehnung an das vorbeschriebene Verfahren bringt Lubberger (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 695) das Gas zur Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes innerhalb der Bunte-Bürette mit Alkali und Manganohydrat zusammen, welches zu Manganihydrat oxydiert wird. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Jodkalium kann dann nach der von L. W. Winkler für die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser angegebenen Methode (Bd. II, S. 279) die freigemachte, dem

Sauerstoff äquivalente Jodmenge titrimetrisch mit Natriumthiosulfat gemessen werden [1]).

Für den Versuch sind die folgenden Flüssigkeiten erforderlich: a) Jodkaliumlösung (10 g NaOH, 35 g Seignettesalz, 8,5 g KJ, gelöst zu 300 ccm); b) Manganlösung (10 g $MnCl_2$, gelöst zu 100 ccm); c) $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung (2,48 g $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$, gelöst zu 1 l.; d) sauerstofffreies Wasser (nach der vom Verf. S. 284 gegebenen Vorschrift).

Die Abmessung des Gases in der Bürette, etwa 100 ccm, kann in der gewöhnlichen Weise geschehen. Man saugt nun das Sperrwasser wieder von unten fort und läßt hier 3 ccm der Jodkaliumlösung in die Bürette eintreten; vom Trichteraufsatz aus führt man ferner 1 ccm der Manganlösung ein. Nun wird 10 Minuten lang heftig geschüttelt, so daß die Flüssigkeit durch die ganze Bürette geschleudert wird. Dann läßt man von unten 1 ccm konzentrierte Salzsäure einsteigen und schwenkt um. Etwaiger Sauerstoffgehalt des Gases wird jetzt schon qualitativ angezeigt durch Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod. In der sauren Flüssigkeit wird weiteres Jod durch Sauerstoff nicht mehr frei gemacht. Man spült den Büretteninhalt vollkommen in ein Becherglas, durch Nachwaschen vom Aufsatztrichter aus, fügt Stärkekleister hinzu und titriert mit $^1/_{100}$N.-Thiosulfatlösung bis zum Verlöschen der Blaufärbung. Von dem Ergebnis der Titration sind erfahrungsgemäß 0,3 ccm in Abzug zu bringen. Es bezeichnet nun jedes ccm Thiosulfat 0,12 Volumprozent Sauerstoff, wenn man 100 ccm Gas zum Versuch genommen hatte.

Zur Sauerstoffbestimmung im Rohrgas bedarf es auch bei dieser Methode erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs.

Nach den Beleganalysen sind die auf solche Weise erhaltenen Resultate ebenso genau wie nach der Methode des Verfassers; jedoch hat dieser selbst keine Übereinstimmung feststellen können.

e) Kohlendioxyd.

Außer der volumetrischen Bestimmung der Kohlendioxyd in Gasgemischen mittels der zur Gesamtanalyse dienenden Apparaturen kommen noch hauptsächlich zwei Wege in Betracht, deren einer zur genaueren Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes im Straßengas führt, während der andere die rasche Ermittelung des Gehaltes im Rohgas zum Ziele hat.

1. Titrimetrische Bestimmung im Strafsengas.

Äußerst genau bestimmt Verfasser das Kohlendioxyd in einem abgeschlossenen Gasvolum von bekannter Größe mittels titrierter Barytlauge und Zurückmessen des Überschusses mittels $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure (vgl. Bd. II, S. 383). — Eine etwa 2 l fassende Flüssigkeitsflasche wird mit

[1]) Verf. hatte diesen Weg zur Sauerstoffbestimmung des Leuchtgases bereits 1897 versucht, ohne jedoch zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen: vgl. Journ. f. Gasbel. 1897, S. 354.

doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Knierohr führt, das gegen einen Glasstöpsel leicht ausgewechselt werden kann, während die andere einen Tropftrichter von etwa 50 ccm Inhalt trägt, dessen Abflußröhre bis fast an den Boden der Flasche reicht (Fig. 37). Der Inhalt der Flasche wird mit Wasser austariert bei eingestecktem Glasstöpsel (an Stelle der Knieröhre) und unter Füllung der Tropfröhre bis zum Hahn des Trichters.

Vor dem Versuch gibt man in die Flasche, falls dieselbe trocken ist, 3 Tropfen Wasser, um sicher zu sein, daß man das Gas in gesättigtem Zustand zur Abmessung bringt. Zur Füllung mit Gas zieht man einen an die Leitung angeschlossenen Gummischlauch mit dem freien Ende über die Einfüllöffnung des Tropftrichters und leitet nun mehrere Minuten lang Gas durch die Flasche. Die Verdrängung der Luft geht rascher vonstatten, wenn man die Flasche in umgekehrter Lage in ein Stativ spannt. Zum Schlusse zieht man unter noch fortdauerndem Hindurchleiten von Gas das Kniestück ab und steckt dafür den Glasstöpsel in die Bohrung des Gummistopfens. Sodann dreht man den Hahn des Tropftrichters zu und hebt die Verbindung mit dem Gummischlauch auf. Durch kurzes Lüften des Trichterhahns stellt man innerhalb der Flasche Atmosphärendruck her; dieser sowie auch die Temperatur des Versuchsraumes sind aufzuschreiben.

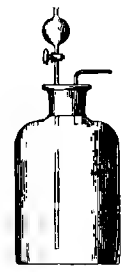


Fig. 37.

Man gibt jetzt in den Tropftrichter etwas Phenolphtaleinlösung und mittels Pipette 50 ccm Barytlauge (20 g Ätzbaryt in 1 l Wasser gelöst) von bekanntem Titer, die man sofort durch Öffnen des Hahnes in die Flasche fließen läßt unter Nachspülen mit Wasser, wobei man darauf zu achten hat, daß die Abflußröhre des Tropftrichters immer gefüllt bleibt. Es lassen sich so bequem gegen 200 ccm Flüssigkeit in die Flasche bringen, da einerseits das Kohlendioxyd rasch absorbiert wird und so etwa für 100 ccm Platz geschaffen ist, während andererseits dank der Druckhöhe der Wassersäule im Abflußrohr des Tropftrichters das Gas zusammengepreßt wird. Man verteilt nun die Flüssigkeit in der Flasche durch gelegentliches Umschütteln zur Beförderung der Kohlendioxyd-Absorption; nach 30 Minuten kann die Reaktion als beendet betrachtet werden. Der Trichterhahn wird geöffnet, der Gummistopfen gelüftet und mit Wasser abgespritzt, um anhaftende Barytlauge in die Flasche zurückzubringen, die an den Wänden sitzende Flüssigkeit noch zusammengespült und nun ohne Verzug in der Flasche selbst mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäurelösung und Phenolphtalein titriert.

Während der Zeit der Absorption hatte man in gleicher Weise den Titer von 50 ccm der Barytlauge festgestellt. Der Unterschied n von beiden Messungen zeigt also den Laugenverbrauch nach ccm $^1/_{10}$ N. Es entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge 0,0022 g CO_2 oder 1,119 ccm CO_2 bei 0° C und 760 mm Druck. Bezeichnet man nun den Inhalt der Flasche mit v, so ist der Kohlendioxydgehalt unter Berücksichtigung der Reduktion auf Normalvolum (vgl. S. 252) in Volumprozent:

$$CO_2 = \frac{n \,.\, 1{,}119 \,.\, 100}{v \,.\, \frac{(b - e) \,.\, 273}{760\,(273 + t)}} = \overbrace{\frac{1{,}119 \,.\, 100 \,.\, 760}{273 \,.\, v}}^{\text{Konstante}} \times \overbrace{\frac{n\,(273 + t)}{b - e}}^{\text{Variante}}\,.$$

Wenn also v ein für allemal ausgemessen ist, so kann man für den als „Konstante" bezeichneten Teil des Ausdrucks eine einfache Zahl in Rechnung setzen.

2. Volumetrische Bestimmung nach Rüdorff.

Sowohl im Straßengas, hauptsächlich aber im Rohgas wird die Kohlensäure häufig mittels des von Rüdorff [1]) angegebenen Apparates gemessen, namentlich in Rücksicht auf die einfache Hantierung desselben, welche auch dem in Gasanalysen nicht Geübten keine Schwierigkeiten bereitet. Die Anwendung eines großen Gasvolumens (1 l) gestattet außerdem genauere Beobachtung der zur Absorption gelangten Volumina als die gewöhnlichen Methoden der volumetrischen Gasanalyse, bei welchen nur 100 ccm Gas in Untersuchung genommen zu werden pflegen.

Das dem umstehend abgebildeten Apparat, Fig. 38, zugrunde liegende Prinzip beruht darauf, daß in der Flasche *G* von bekanntem Inhalt das zu untersuchende Gas unter Atmosphärendruck abgesperrt wird, während man die Kohlensäure durch Kalilauge absorbiert; diese läßt man auf der aufgesetzten Bürette *P* in solcher Menge in die Flasche fließen, daß der entschwundene Raum durch die Flüssigkeit wieder ersetzt wird, d. h. daß der Druck in der Flasche sich nicht ändert. Die in der Bürette gemessene Flüssigkeitsmenge gibt also die absorbierte Kohlensäure an.

Bei dem ganz aus Glas gefertigten Apparat trägt die Absorptionsflasche *G* drei Hälse mit der Gaszuführung *A*, der Bürette *P* und der Ableitung *B*, welche Teile in die Hälse eingeschliffen und herausnehmbar sind. *A* und *P* sind mit einfachem Glashahn versehen, *B* mit Schwanzhahn, dessen Querbohrung eine Verbindung des Flascheninhalts mit dem Wassermanometer *M* gestattet, während die Winkelbohrung nach außen führt (Pfeil) und entweder das Manometer oder, bei 180° Drehung, die Flasche mit der Außenluft in Verbindung setzt. Die Flasche *G* kann mittels Klemmfeder *F* in ein größeres Gefäß *K* gespannt werden, das zur Einhaltung gleichmäßiger Temperatur mit Wasser gefüllt wird. Wo es sich um die Untersuchung von Rohgas handelt, muß erst Schwefelwasserstoff und Ammoniak, von welchen ersteres Gas vollkommen, das letztere großenteils gleichfalls zur Absorption gelangen würde, entfernt werden; es geschieht dies am besten durch Waschen des Gases mit schwach essigsaurer Auflösung von Bleiacetat, die sich in zwei Absorptionsflaschen vorgelegt findet. Die Füllung des Apparates mit Gas erfolgt, nachdem alle Schlüsse mit Talg gedichtet sind, durch Einleiten bei *A*, während

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1865, S. 258; Polytechn. Journ. **178**, 448; Ber. d. D. Chem. Ges., **13**, 130; Cl. Winkler, Industriegase **2**, 116; Muspratt, Chemie, 4. Aufl., **3**, 1154.

die Luft durch Schwanzhahn bei *B* nach außen gedrängt wird. Hahn *C* ist vorerst geschlossen. Nach etwa 10 Minuten dauerndem Hindurchleiten wird zunächst der Schwanzhahn um 180° gedreht, so daß jetzt das Manometer mit der Außenluft kommuniziert. Sodann wird auch Hahn *A* geschlossen und die Verbindung mit der Gasleitung unterbrochen. Bringt man jetzt den Schwanzhahn *B* in die auf der Zeichnung gegebene Stellung, so wird das mit Wasser gefüllte Manometer *M* einen in der Flasche noch vorhandenen Überdruck anzeigen; man beseitigt diesen durch rasches Umdrehen des Hahnes, wobei der Gasüberschuß nach außen entweichen kann; man lüftet so oft, bis das Manometer bei senkrechter Stellung des Hahnschlüssels wieder Atmosphärendruck anzeigt. Der Wasserstand in den beiden Rohrschenkeln darf sich auch bei längerer Beobachtung nicht ändern. Nun läßt man aus der in $^1/_5$ ccm geteilten und bis zur Nullmarke gefüllten Bürette durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes Kalilauge in die Flasche fließen, wobei man das Manometer stets im Auge hat. Anfangs wird dieses eine Druckvermehrung anzeigen, die jedoch rasch verschwindet, indem das Kohlendioxyd des Gases verschluckt wird. Man läßt die Lauge in dem Maße zufließen, als die Absorption voranschreitet, so daß sich der Stand im Manometer nicht wesentlich ändert. Gegen Schluß wartet man einige Minuten, bis keine weitere Volumen- bzw. Druckabnahme mehr stattfindet; man kann auch die Absorption beschleunigen durch vorsichtiges Schwenken der Flasche, die man zu diesem Zwecke an den beiden äußeren Hälsen anfaßt und aus dem Kühlgefäß herausnimmt. Ist die Reaktion beendet, so läßt man noch eben so viel Flüssigkeit aus der Bürette in die Flasche fließen, daß Luftdruck wiederhergestellt ist. Man liest ab und bezieht das Ergebnis der verbrauchten ccm Flüssigkeit auf den Gasinhalt der Flasche, wodurch man den Kohlendioxydgehalt erfährt.

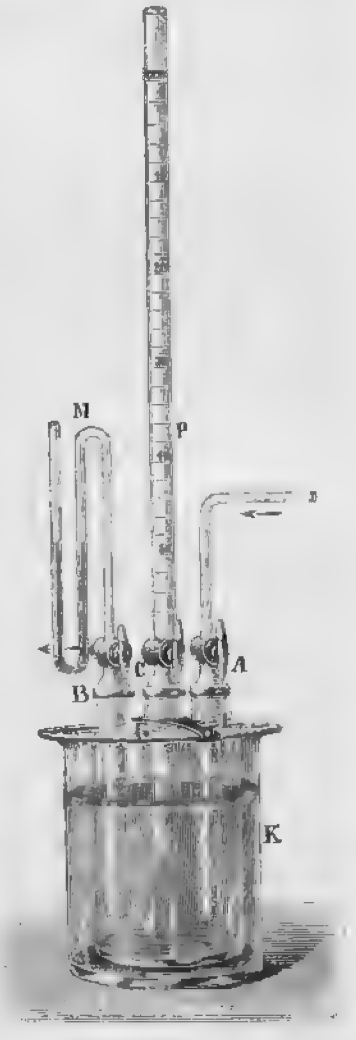


Fig. 38.

Es werden Apparate geliefert von genau 1130 ccm Flascheninhalt mit einer Tabelle, aus welcher die den verbrauchten ccm Kalilauge entsprechenden Kohlendioxydgehalte in Volumprozent direkt abgelesen w. rden können (1 ccm Flüssigkeit = 0,0885 Proz. CO_2). Dann bedeuten also z. B. 18 ccm verbrauchte Lauge 1,593 Proz. Kohlendioxyd. — Der Apparat ist noch zu mannigfacher Anwendung bei der technischen Gasuntersuchung geeignet. Im übrigen ist die Methode mehr interessant als praktisch.

f) Schwefelwasserstoff.

Im Straßengas soll Schwefelwasserstoff, dessen vollkommene Entfernung aus dem Rohgas mittels Reinigungsmasse keine Schwierigkeiten macht, nicht vorkommen. Bezüglich der Spuren, in welchen er dennoch gelegentlich auftritt, begnügt man sich gewöhnlich mit dem qualitativen Nachweis (Leiten von etwa 1000 l Gas über Bleipapier); nur in seltenen Fällen wird man dann Anlaß nehmen, seine Menge festzustellen. — Häufiger erfolgt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes im Rohgase, in welchem er zu 1 Volumprozent vorkommt.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung mittels Kupfervitriolbimssteins[1]).

Zur Herstellung des Absorptionsmittels werden 60 g erbsengroße Bimssteinstücke mit einer Auflösung von etwa 30 g Kupfervitriol unter Umrühren in einer Schale zur Trockne verdampft und dann vier Stunden bei 150° erhitzt. Mit diesem Material wird eine U-Röhre zu $^5/_6$ beschickt, das Ausgangsende als letztes $^1/_6$ jedoch mit Chlorcalcium. — Zur Untersuchung leitet man das Gas behufs vollständiger Trochnung erst durch einen mit Chlorcalcium beschickten Trockenturm, und sodann durch die vorher tarierte U-Röhre, in welcher der Schwefelwasserstoff von dem Kupfervitriolbimsstein vollkommen zurückgehalten wird. Die Messung des Gases erfolgt hinter der Absorptionsröhre mittels einer Gasuhr. Nach Hindurchleiten einer größeren Gasmenge — bei Straßengas mindestens 1 cbm — wird das in der Röhre enthaltene Gas durch trockene Luft verdrängt. Sodann stellt man die Gewichtszunahme fest, welche direkt die absorbierte Menge Schwefelwasserstoff bezeichnet. Es entspricht 1 g desselben 681,3 ccm H_2S bei 15° und 760 mm Druck in wassergesättigtem Zustand.

Bei Untersuchung von Rohgas dürfte dieses Verfahren nur dann befriedigende Ergebnisse liefern, wenn man durch Vorlage eines großen, mit Watte vollgepfropften Trockenturmes den Teer vollkommen zurückhält und durch eine weitere, mit feuchter. glasiger Phosphorsäure beschickte Absorptionsflasche jede Spur von Ammoniak. Dann erst hätte die Vorrichtung zur Gastrocknung, die U-Röhre mit Kupfervitriolbimsstein und der Gasmesser zu folgen.

---

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, VI. Aufl., I, 505.

2. Titrimetrische Bestimmung nach Bunte[1]).

Für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Rohgas eignet sich die Abmessung des Gases in der Bunte-Bürette und Titration in derselben durch Jod in vorzüglicher Weise. Zu dem Versuch dient eine Auflösung von 1,0526 g Jod (mit Jodkalium) im Liter, von welcher 1 ccm gerade 0,1 ccm Schwefelwasserstoff bei 15° und 760 mm Druck, feucht, entspricht [2]). Das zu prüfende Gas wird in die vollkommen trockene Bunte-Bürette (vgl. S. 254) gebracht, nötigenfalls durch Hindurchsaugen mittels einer Gummipumpe. Dann entfernt man einen kleinen Teil des Gasinhaltes durch Absaugen, um Raum für das Reagens zu schaffen. Man läßt aus einem untergehaltenen Schälchen zunächst Jodlösung eintreten, so daß die untere Kapillare sowie die Hahnbohrung damit gefüllt ist. Dann läßt man dünne Stärkelösung bis zum untersten Teilstrich (— 10) nachfolgen. Durch allmähliche Hinzugabe neuer Jodmengen und wiederholtes Schütteln bis zur beginnenden Blaufärbung erkennt man den Endpunkt der Reaktion sehr genau ($H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$). Die verbrauchte Jodmenge liest man direkt an der Bürettenteilung ab[3]). Zur Feststellung der angewendeten Gasmenge, die man ja bis jetzt noch nicht kennt, verfährt man nach Schluß der Titration genau so wie bei allgemein üblicher Anwendung der Bunte-Bürette.

g) Organische Schwefelverbindungen.

Außer Schwefelwasserstoff kommen im Leuchtgase noch organische Schwefelverbindungen vor, welche sich bei den vorbeschriebenen Methoden der Bestimmung entziehen, deren Kenntnis aber von einigem Interesse erscheint im Hinblick auf ihr Auftreten im Straßengas, da sie durch die gewöhnliche Eisenoxydreinigung nicht zurückgehalten werden. Als solche Bestandteile sind nachgewiesen: Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Rhodanwasserstoff, Mercaptan und Thiophen.

1. Qualitativer Nachweis.

Zum qualitativen Nachweis organischer schwefelhaltiger Gase kann man sich nach Ilosvay de Ilosva (Bull. soc. chim. 1890, 714; nach Chem.-Ztg. Rep.) bequem einer im Bunsenbrenner zurückgeschlagenen Flamme bedienen, bei deren niedriger Temperatur (355 bis

[1]) Journ. f. Gasbel. 1888, S. 899; vgl. auch Kast und Behrend, ebenda 1889, S. 159.

[2]) 1,1302 g Jod = 100 ccm H_2S. Normalvolum, $= 100\,\frac{(273 + 15)\,760}{273\,(760 - 12{,}7)}$ bei 15° C, 760 mm, feucht; somit entsprechen 100 ccm H_2S in diesem Zustande $\frac{273\,(760 - 12{,}7)}{(273 + 15)\,760} \times 1{,}1302 = 1{,}0526$ g Jod. (Vgl. S. 252.)

[3]) Die bei der zweiten Jodzufuhr aus der Kapillare verdrängte Stärkemenge, welche als Jod zur Abmessung gelangte, findet ihren Ausgleich durch die erste Füllung derselben Kapillare mit nicht weiter gemessener Jodlösung.

360°) eine Umlagerung des Schwefels unter Schwefelwasserstoffbildung stattfindet. Mit Bleiacetat getränktes Papier wird daher über einem solchen Brenner schon innerhalb einer Minute gefärbt, während es zum Nachweis von Schwefelwasserstoff im ursprünglichen Straßengas bedeutend längerer Zeit bedarf, sofern es überhaupt damit verunreinigt ist.

Auch beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine erwärmte Palladiumasbeströhre (S. 247) bildet sich nach des Verfassers Beobachtung Schwefelwasserstoff.

2. Schwefelkohlenstoff.

bildet weitaus die Hauptmenge der organischen Schwefelverbindungen im Leuchtgas, so daß man oft den gesamten Schwefelgehalt desselben kurzweg als Schwefelkohlenstoff zum Ausdruck bringt.

Der qualitative Nachweis gelingt nach Vogel (Ann. Chem. 1853, S. 369) leicht, wenn man das über Chlorcalcium getrocknete Leuchtgas durch eine Auflösung von Ätzkali in absolutem Alkohol behufs Bildung von äthylxanthogensaurem Kali hindurchleitet:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS <^{OC_2H_5}_{SK} + H_2O.$$

Man destilliert den Alkohol ab, macht mit Essigsäure schwach sauer und fügt etwas Kupfervitriollösung hinzu. Es entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff eine gelbe Fällung von xanthogensaurem Kupfer.

Quantitative Bestimmung nach A. W. Hofmann (Ber. **13**, 1732). Die auch zum empfindlichen qualitativen Nachweis geeignete Methode beruht auf der Bildung eines wägbaren Additionsproduktes bei der Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Triäthylphosphin. Dieses wird in ätherischer Auflösung auf Natronlauge gegossen, die sich in drei Waschflaschen verteilt findet. Das Gas ist mehrere Stunden hindurchzuleiten; es wird hinter dem Apparat mittels einer Gasuhr gemessen. Die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff wird alsbald durch rosarote Färbung der ätherischen Lösung in der ersten Flasche angezeigt; nicht lange danach beginnen sich Krystalle des Additionsproduktes auszuscheiden. Sobald auch der Inhalt der dritten Flasche sich zu röten beginnt, sind die beiden ersten in ihrer Wirkung als erschöpft zu betrachten; der Versuch ist abzubrechen. Die Krystallisation wird auf einem tarierten Filter gesammelt, im Vakuum getrocknet; die Gewichtszunahme wird festgestellt. Es entspricht 1 g der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$ = 0,392 g Schwefelkohlenstoff.

3. Kohlenoxysulfid,

im Leuchtgas nur gelegentlich zu beobachten (vgl. Ref. aus Het Gas im Journ. f. Gasbel. 1909, S. 288), wird nach York Schwartz (Chem.-Ztg. 1888, 1018) indirekt ermittelt, indem man zunächst den Schwefel-

wasserstoff des Gases in titrierter Jodlösung bestimmt, durch welche das Gas in größerer Menge hindurchgeleitet und dann gemessen wird. Sodann wird die Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt, wobei sich die Reaktion vollzieht:

$$COS + 2\,KOH = H_2S + K_2CO_3.$$

Nach einigen Minuten säuert man an und bestimmt nun den dem Kohlenoxysulfid entsprechenden Schwefelwasserstoff mit der nämlichen Jodlösung.

h) Gesamtschwefel im Straßengas.

Die Bestimmung einzelner schwefelhaltiger Bestandteile des Gases wird nur ausnahmsweise vorgenommen; sie hat mehr theoretischen Wert und würde für regelmäßige Kontrolle des Gases zu weitläufig sein. Zudem kennt man auch nicht für jeden dieser Bestandteile quantitative Bestimmungsmethoden. Von um so größerem Interesse ist die Kenntnis des gesamten Schwefelgehaltes im Leuchtgas. Bei der Verbrennung des Leuchtgases gelangt der gesamte Schwefel in Form von schwefliger Säure bzw. Schwefelsäure in die Luft, welche er in hygienischer Beziehung in ungleich höherem Grade zu verschlechtern vermag als die gleichzeitig gebildete Verbrennungskohlensäure. Der Gegenwart dieser Oxydationsprodukte des Schwefels ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch die nachteilige Wirkung der Gasflamme auf Zimmerpflanzen zuzuschreiben. Außerdem vermag die schweflige Säure durch ihre bleichende Wirkung empfindlichen Farben von Tapeten, Gespinsten, Bildern usw. nachteilig zu werden; endlich befördert die mit Wasserdampf niedergeschlagene Schwefelsäure das Rosten der Eisengegenstände ungemein, während blanke Geräte aus Nickel, Messing (Lampenteile) usw. rasch erblinden; selbst das Glas der Lampenzylinder wird zersetzt und durch einen weißlichen Sulfatanflug unansehnlich. Stoffe (z. B. Küchenvorhänge) werden durch die sauren Niederschläge rasch zerfressen. — Ähnliche Erscheinungen wurden neuerdings auch von Samtleben (Journ. f. Gasbel. 1909, S. 117) beobachtet.

Den größten Schwefelgehalt ergeben im allgemeinen die englischen Gaskohlen, und es haben die geschilderten Nachteile in England dazu geführt, einen bestimmten Gehalt als die höchst zulässige Grenze vorzuschreiben; so gestatten die Londoner Behörden als Höchstgehalt nur 60 g Schwefel in 100 cbm Straßengas (Journ. Gaslight 1904, S. 20). Nichtsdestoweniger sind im Londoner Leuchtgas bis 226 g Schwefelkohlenstoff, entsprechend 190 g Schwefel, nachgewiesen worden (Pfeiffer Das Gas, S. 35).

Nach des Verfassers eigenen Beobachtungen enthielt Leuchtgas aus englischen Kohlen 75 bis 140 g, carburiertes Wassergas nur 20 bis 24 g Schwefel in 100 cbm. Die nachteiligen Wirkungen des Kohlengases entsprachen den oben genannten Erscheinungen. Da englische Gaskohlen auch auf dem Kontinent vielfach Verwendung finden, so dürfte auch hier eine sorgfältigere Überwachung des Schwefelgehaltes im Gase, als bisher üblich, angezeigt erscheinen.

1. Bestimmungsmethode von Drehschmidt.

Die älteren Methoden der Bestimmung des Gesamtschwefels, insbesonderen die in England ausgebildeten, hat Drehschmidt ausführlich beschrieben in Posts Chem.-techn. Analyse 1888 (vgl. die Originalquellen in der Fußnote [1]). Er hat in Anlehnung an Evans und Poleck (a.a.O.) eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, nach welcher die Verbrennungsprodukte des zu prüfenden Gases durch bromhaltige Pottaschelösung geleitet werden. Die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gewogen. —

Da sich dieses Verfahren in seinen Grundzügen mit der Zeit als das brauchbarste erwiesen und demgemäß allgemein Anerkennung gefunden hat, so sei es an Stelle verschiedener im nachstehenden beschrieben [2]).

Zur Ausführung des Versuches dient die Fig. 39 abgebildete Apparatur. Das zu untersuchende Gas wird in einem mit Feinstellhahn versehenen Experimentiergasmesser gemessen und nach dem im Gehäuse *A* gasdicht eingeschlossenen Bunsenbrenner geleitet. Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulierung seiner Luftzuführungsöffnungen eine verschiebbare Brennerhülse, welche so gestellt wird, daß die Flamme eben entleuchtet ist. Gehäuse *A* besteht aus zwei ineinanderpassenden Teilen, die aufeinandergesetzt und durch konischen Schluß gedichtet sind. In den unteren münden noch die Öffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres *b*, durch welches die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllte Zylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen befreit und dann durch einen Schlauch nach *b* weitergeleitet. Der obere Teil von *A*, durch welchen der Brenner hindurchragt, trägt eine kreisförmige Tasche mit Quecksilberfüllung zum gasdichten Abschluß des aufgesetzten Glaszylinders *C*. Von diesem führt ein angeschmolzenes Glasrohr, durch Glasschliff verbunden, nach der ersten der Absorptionsflaschen *D*. Die letzte Absorptionsflasche ist an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Als Absorptionsflüssigkeit werden in jeden Zylinder 20 ccm einer 5 proz. Pottaschelösung gegeben, in die beiden ersten außerdem einige Tropfen Brom, damit schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert werde.

---

[1]) Valentin-Tieftrunk: Cl. Winkler, Industriegase, II, 205; Kings Treatise of Coal-Gas, II, 264; Letheby: Chem. News 1863, 73; Evans-Schilling: Steinkohlengasbel.; Fairley: Journ. of Gasl. 1886, 1153; Vernon-Harcout: Journ. of Gasl. 1876, 883; Poleck: Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 171.

[2]) Die in der vorhergehenden Auflage dieses Werkes, Bd. II, S. 624 abgebildete vereinfachte Apparatur nach Hempel (Gasanalyt. Meth., III. Aufl., S. 256) hat Verf. zugunsten der Drehschmidtschen wieder aufgegeben und nur die später zu erwähnende titrimetrische Bestimmung beibehalten.. Auch die neueren Vereinfachungen der Apparatur von Harding (Journ. Americ. Chem. Soc. 28, S. 537) und von Jenkins (ebenda S. 522, beide nach Ref. d. Chem. Zentralbl. 1906, S. 707) lassen einen Vorzug gegenüber der Drehschmidtschen nicht erkennen.

Zur Vorbereitung der Bestimmung stellt man die Apparatenteile in Rücksicht auf ihre wenig beweglichen Verbindungen so auf, daß beim Aneinanderschluß keine Zerrungen entstehen. Insbesondere wird schon jetzt der Zylinder *C* mittels des bandförmigen Metallhalters in das Stativ *E* gespannt und durch den Glasschliff mit der ersten Absorptionsflasche



Fig. 39.

D verbunden. Das Gehäuse *A* läßt man so weit herunter, daß man es mit dem Brenner unter dem Glaszylinder seitwärts drehen und hier die Flamme entzünden kann. Man stellt sie auf einen Stundenverbrauch von 20 bis 30 l ein, setzt die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit und bringt das Gehäuse *A* mit dem Brenner in die gezeichnete Lage zurück, sobald der Zeiger des Gasmessers durch eine Nullstellung geht. Unter Umständen muß die Flamme nachgestellt werden; sie soll scharfe Umrisse zeigen. Zu einer Schwefelbestimmung sind etwa 50 l Gas ausreichend.

Nach dem Versuch werden die Apparatenteile in umgekehrter Reihenfolge wie bei ihrem Aufbau auseinandergenommen, der Zylinder *C* und

die Absorptionsflaschen *D* in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter heißer Baryumchloridlösung versetzt. 1 g $BaSO_4$ = 0,1373 g S. Das Ergebnis der Bestimmung wird nach Gramm Schwefel in 100 cbm Gas ausgedrückt. Für sehr genaue Feststellungen wird eine Reduktion der Gasmenge auf technisches Volum nach S. 252 erforderlich.

Verfasser kann im Gegensatz zu anderen (Hempel, a. a. O.) die Angabe Drehschmidts nur bestätigen, daß der Apparat bei einigermaßen vorsichtiger Behandlung durchaus nicht so zerbrechlich ist, wie es den Anschein hat.

2. Titrimetrische Bestimmung.

Verfasser verwendet, nachdem vergleichende Versuche dies als angängig erwiesen haben, vom vorbeschriebenen Apparat nur den Hauptteil, nämlich das Gehäuse *A* mit Brenner und dem Zylinder *C*. Diese Apparatur wird auf den Tisch gestellt, der Zylinder nur lose durch ein gewöhnliches Stativ gehalten und mit der S. 303 abgebildeten Waschflasche (ohne Knierohr) so verbunden, daß seine Ableitung in dem weiten Tauchrohr der Waschflasche steckt. Die Verbindungsstelle wird durch Überwurf eines Kautschukschlauchstückes gasdicht gemacht. Durch die zweite Bohrung im Stopfen der Waschflasche wird das Röhrenende eines etwa 100 ccm fassenden Chlorcalciumrohres gesteckt, das bis zur Hälfte mit Scherben von Geräteglas gefüllt ist. Diese einfache Absorptionsvorrichtung wird mit etwas Wasser und dann mit 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge beschickt, die man durch das Chlorcalciumrohr einfließen läßt, so daß auch die Scherben benetzt werden. Dann fügt man noch 1 ccm reinen Wasserstoffsuperoxyds [1]) hinzu und schließt an das freie Ende des Chlorcalciumrohrs die Saugleitung zur Wasserstrahlluftpumpe an. — Auch die Waschvorrichtung für die Verbrennungsluft ist wie folgt abgeändert: Eine 1 l fassende Woulffsche Flasche mit 2 oberen Öffnungen trägt einerseits mittels Stopfens ein unten schräg abgeschnittenes Tauchrohr, das eben in die Füllung, starke Natronlauge, eintaucht. Durch den Stopfen der anderen Öffnung ist ein weites, etwa 200 ccm fassendes Absorptionsrohr gesteckt, ähnlich wie bei der Waschflasche für die Verbrennungsprodukte. Dieses Rohr ist lose mit Holzwolle vollgestopft. Vor dem Versuch neigt man die Woulffsche Flasche so, daß man durch Blasen in einem Schlauch am freien Ende des Tauchrohres die Lauge in das Absorptionsrohr hochsteigen lassen kann, zur Benetzung des Holzwolle. Dann verbindet man das freie Ende des letztgenannten Rohres mit der Luftleitung *b* des Drehschmidtschen Apparates. — Im übrigen gestaltet sich der Versuch genau wie vorbeschrieben; es empfiehlt sich aber, die vorgelegte Waschflasche in einen Blechtopf mit Wasser zu setzen, um zu frühem Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds vorzubeugen.

[1]) Perhydrol mit 30 Proz. H_2O_2, von E. Merck, Darmstadt.

— Nach dem Versuch spült man die Absorptionsflüssigkeit aus dem aufgesetzten Chlorcalciumrohr in die Waschflasche zurück, zum Schluß mit einem Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung als Indikator, und titriert den Laugenüberschuß mit $^1/_{10}$ N.-Säure zurück. 1 ccm Laugenverbrauch entspricht 0,001603 g S, bezogen auf 1 cbm Gas demnach rund 160 g S. Wurden beispielsweise 48,3 l Gas verbrannt und zur Neutralisation der gebildeten Schwefelsäure 17,3 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH gebraucht, so ist der Schwefelgehalt des Gases $= \frac{17,3 \cdot 160}{48,3} = 57,3$ g S in 100 cbm (Reduktion des Gasvolums kann bei dieser Untersuchung füglich unterbleiben). —

Für die Zulänglichkeit der titrimetrischen Bestimmung spricht, daß bei der Verbrennung keine meßbare Menge Salpetersäure gebildet wird, daß in einer zweiten Vorlage keine Schwefelsäure mehr absorbiert wird, und daß die titrierte Menge mit der gewichtsanalytisch bestimmten vollkommen gleich ist.

i) Ammoniak.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohle geht der Stickstoff derselben zu einem Bruchteil — etwa nur 10 bis 14 Proz. — in der Form von Ammoniak in das Gas über. Nach Versuchen von Lewis F. Wright (Journ. f. Gasbel. 1888, S. 273) wurden aus einer Gaskohle mit 1,28 Proz. Stickstoff bei wechselnden Destillationstemperaturen im Mittel 0,34 Proz. Ammoniak (bezogen auf das Kohlengewicht) entbunden, wobei die Höhe der Destillationstemperatur, sofern diese innerhalb der praktisch zulässigen Grenzen sich bewegte, auf die Ammoniakausbeute ohne Einfluß schien. Die Verwendung des Gases zu Leucht- und Heizzwecken erheischt die vollständige Entfernung des Ammoniaks, das zu den verunreinigenden Bestandteilen zu rechnen ist; gleichzeitig schließt seine Abscheidung aus dem Rohgase der Leuchtgasfabrikation, wie auch in neuerer Zeit dem der Kokereien, die Gewinnung eines sehr wertvollen Nebenproduktes in sich (s. „Gaswasser", Salmiakgeist und Ammoniumsalze). Demgemäß kommt der Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Rohgas die Bedeutung zu, das Ausbringen aus dem Kohlengewicht kennen zu lernen und dann in viel höherem Grade noch die mit der Zurückhaltung des Ammoniaks belasteten Apparate — insbesondere Wäscher (Scrubber) — auf ihre Wirksamkeit zu überwachen. Man pflegt den Ammoniakgehalt stets in Gramm, bezogen auf 100 cbm gereinigtes Gas, auszudrücken. Es finden sich z. B. im Gase: in der Vorlage 412 g NH_3, vor den Scrubbern 375 g NH_3, nach den Scrubbern 0,9 g NH_3, nach dem Reiniger eine Spur.

Bei normalem Betrieb, richtiger Abmessung und Einstellung der Wäscher wird die Ammoniakabsorption stets nahezu eine vollkommene sein. Sie kann indessen leicht auf 90, ja selbst 80 Proz. und mehr herabsinken, wenn Störungen verschiedener Art eintreten: so bei Überlastung der Apparate durch periodisch gesteigerte Gasproduktion, bei

ungenügender Kühlung des Gases, bei schlecht verteilter Berieselung der Wäscher, durch abnorme Steigerung der Temperatur des Waschwassers im Sommer oder durch mechanische Störungen im Wäscherbetrieb. Andererseits wird man danach zu trachten haben, daß keine unnötig reichliche Waschung des Gases stattfindet: einmal, um zu starker Verdünnung des Gaswassers vorzubeugen, welche dessen weitere Verarbeitung unökonomisch gestaltet; sodann um die in Wasser leicht löslichen lichtgebenden Bestandteile des Gases, insbesondere Benzoldampf, zu schonen. Die Feststellung der Gaswasserstärke hat also mit der Kontrolle der Wäschertätigkeit durch Bestimmung der Ammoniakabsorption Hand in Hand zu gehen: außerdem wird man die Temperatur des Waschwassers sowie der Kühler und, wenn möglich, die Größe der stündlichen Gaserzeugung zu notieren haben.

Im Straßengas soll das Ammoniak nur noch höchstens spurenweise vorhanden sein; es dürfte in der Tat selten vorkommen, daß es daselbst einen Gehalt von 0,5 g in 100 cbm überschreitet. Immerhin verlohnt sich die gelegentliche Kontrolle, da die Anwesenheit von Ammoniak im Leuchtgas in hygienischer Beziehung nicht ganz unbedenklich erscheint. Bei größerem Gehalt im Gase bedingt es, sofern dieses mit rußender Flamme brennt, die Bildung kleiner Mengen von Cyanwasserstoff (Romilly, Compt. rend. LXV). Außerdem bildet es bei der Verbrennung Spuren von salpetriger Säure und Stickstoffoxyd, welche den eigenartigen Geruch der Gasflammen zu bedingen scheinen, wenn solche längere Zeit in einem geschlossenen Raume brennen. Endlich ist von Drehschmidt (Post. Chem.-techn. Analyse, II, 183) darauf hingewiesen worden, daß stark ammoniakhaltiges Gas die Zerstörung der Gasmesser begünstigt, und ferner von Vogel (Bayer. Ind.- u. Gewbl. 21, 204), daß solches Gas bei Verwendung für Heiz- und Trockenapparate in Zeugdruckereien und Färbereien empfindliche Farben schädigen kann.

Die Bestimmung des Ammoniaks sowohl im Rohgas als auch im Straßengas erfolgt durch Absorption und Messung mit Säure von bestimmtem Gehalt, durch welche das Gas hindurchgeleitet wird, um nachher gemessen zu werden. Als Indikatoren eignen sich am besten die Auflösungen von Methylorange (wäßrig, 1‰) oder Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1 : 200). Bei Untersuchung von stark teerhaltigem Rohgas, welches die Asorptions flüssigkeit braun färbt und die Erkennung des Farbumschlages bei der Titration erschwert, empfiehlt sich Fluorescein, das die Neutralisation der Säure durch Verschwinden der Fluoreszenz anzeigt, was besonders leicht beobachtet werden kann, wenn man das Glas mit der zu titrierenden Flüssigkeit auf einen Bogen schwarzes Glanzpapier stellt. Gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind die genannten Indikatoren vollständig unempfindlich, so daß es des Auskochens dieser Gase vor dem Zurücktitrieren der überschüssigen Säure nicht bedarf. Rosolsäure in alkoholischer Lösung, gleichfalls als Indikator verwendet, ist nicht ganz unempfindlich gegen die beiden Gase.

1. Verfahren nach Tieftrunk[1]).

Als Absorptionsflasche dient das beistehend abgebildete (Fig. 40) hohe zylindrische Gefäß *A* mit eingeschliffenem Glasstopfenverschluß, der die Gaseinleitungsröhre und auch einen Stutzen zur Ableitung trägt [2]). Die doppelt tubulierte Flasche *B* enthält Natronlauge oder Bleiacetatlösung, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher den die ganze Versuchsanordnung schließenden Gasmesser schädigen könnte. Durch den ersten Tubus mit Gummistopfenverschluß wird das Gas unter Tauchung eingeleitet. Der den Ausgang vermittelnde Tubus trägt mittels Glasschliffes einen zylindrischen Aufsatz *h*, der von oben her durch abnehmbaren Glasverschluß mit Watte beschickt werden kann, die den Zweck hat, Teerdämpfe zurückzuhalten. Diese Vorsicht erscheint nur geboten, wenn Gasproben vor dem Teerscheider genommen werden. Hieran schließt sich eine gewöhnliche Experimentiergasuhr (am besten ein trockener Zähler).

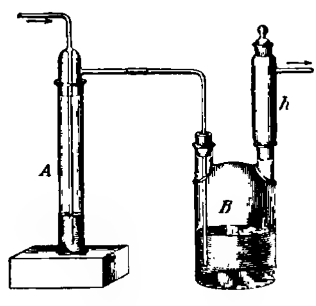


Fig. 40.

Der Durchgang des Gases wird auf etwa 30—40 l stündlich eingestellt. Bei den erheblichen Druckschwankungen des Gases innerhalb des Fabrikationssystems bedarf es häufiger Nachregelung, falls die Gasentnahme hier erfolgt. Soll diese aus den unter Minusdruck stehenden Röhren stattfinden, d. h. vor dem Sauger, so bedient man sich an Stelle der Gasuhr eines größeren Aspirators, der zugleich zur Gasmessung benutzt wird wie bei Fig. 36, S. 278).

Je nachdem ein an Ammoniak reiches oder ärmeres bzw. fast davon freies Gas zu untersuchen ist, gibt man in die Absorptionsflasche die folgenden Säuremengen (Salzsäure oder Schwefelsäure) von verschiedener Stärke, unter Hindurchleiten verschiedener Gasmengen:

	Titrierflüssigkeit Menge	Titrierflüssigkeit Stärke	Gasmenge	1 ccm Titrierflüssigkeit:
A. Rohgas, vor den Scrubbern	25 ccm	$^1/_1$ N.	ca. 60 l	0,01703 g NH_3
B. „ nach denselben	10 ccm	$^1/_{10}$ N.	ca. 80 l	0,001703 g NH_3
C. Straßengas	5 ccm	$^1/_{20}$ N.	ca. 100 l	0,000853 g NH_3

Als Beispiel sei angenommen, man hätte zur Kontrolle der Scrubbertätigkeit vor den Apparaten Gas durch 25 ccm $^1/_1$ N.-Schwefelsäure geleitet. Nach dem Versuch wurde die Titrierflüssigkeit in ein Becherglas gespült und mit 2 Tropfen Dimethylamidoazobenzol versetzt. Es mußten bis zum Farbenumschlag (rot nach gelb) 7,3 ccm N.-Natronlauge hinzutitriert werden, wonach sich also der Säureverbrauch

[1]) Winkler, Industriegase, 2, 75, 285 und Journ. f. Gasbel. 1878, 290.

[2]) Vorzüglich eignet sich zum Auffangen des Ammoniaks die von Drehschmidt angegebene Absorptionsflasche für Cyanbestimmung (s. S. 303, Fig. 42).

für die Bindung des Ammoniaks zu 25 — 7,3 = 17,7 ccm N.-Schwefelsäure berechnet, entsprechend $\frac{17{,}7 \times 0{,}01703 \times 10000}{65}$ = 463,7 g NH_3 in 100 cbm Gas. — Gleichzeitig seien hinter den Scrubbern 78 l Rohgas durch 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure geleitet und der Säureverbauch durch Zurücktitrieren zu 6,3 ccm bestimmt worden; dem entspricht $\frac{6{,}3 \times 0{,}001703 \times 10000}{78}$ = 1,376 g NH_3. Es gelangten demnach von 463,7 g NH_3 zur Absorption 463,7 — 1,4 = 462,3 g; d. i. $\frac{462{,}3 \times 100}{463{,}7}$ = 99,70 % NH_3.

2. Für die Fabrikpraxis bequeme Apparate,

die von Tieftrunk (Journ. f. Gasbel. 1878, 298) und von Knublauch (Journ. f. Gasbel. 1881, 153) angegeben wurden, verdienen besonders darum Beachtung, weil die Messung auch hier nicht durch die unhandlichen und teuren Gasuhren, sondern durch einfache Aspiratoren vermittelt wird, die ihren Platz in dem Fabrikationssystem dauernd behalten, wodurch die regelrechte Kontrolle wesentlich erleichtert wird. Zur Absorption verwenden die Genannten ein Mindestmaß von titrierter Säure, welche mit Rosolsäure von vornherein schwach gefärbt ist. Durch eine abgemessene Menge derselben wird so viel Gas geleitet, bis Farbenumschlag zu bemerken, d. h. alle Säure verbraucht ist. Des Zurücktitrierens bedarf es also hier nicht; man kann durch Beobachtung der hindurchgeleiteten Gasmenge die Berechnung des Ammoniakgehaltes ohne weiteres ausführen.

Knublauch hat der ganzen Versuchsanordnung solche Abmessungen gegeben, daß man sogar an einer Wasserstandsskala des Aspirators den Gehalt an Ammoniak in 100 cbm Gas direkt ablesen kann. Er wendet die Absorptionssäure in zwei verschiedenen Konzentrationen an; die stärkere, vor den Scrubbern gebrauchte (mit S bezeichnet), wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm N.-Schwefelsäure auf 4240 ccm. Bezeichnet man mit v die Anzahl Liter des bei der Untersuchung durchgesaugten Gases, so ergibt sich der Ammoniakgehalt aus der Formel 1000 : v = g NH_3.

Die zweite, schwächere (mit R bezeichnete) Säure, welche hinter den Scrubbern (vor den Reinigern) zu gebrauchen ist, wird aus der stärkeren Säure durch hundertfache Verdünnung hergestellt. Man hat alsdann 10 : v = g NH_3.

Fig. 41 zeigt die Versuchsanordnung [1]), durch Leitung *G* mit einem Fabrikationsrohr in Verbindung stehend. Um eine Untersuchung des Rohgases vor den Wäschern zu machen, schaltet man vorerst *B* aus, verbindet die Schläuche mittels eines Stückes Glasrohr, öffnet *G* und *W* und saugt so das in der Leitung stehende Gas fort. Währenddessen gibt man in die Absorptionsflasche *B* 25 ccm der dem Apparat beigegebenen Säure S (Scrubber) und färbt dieselbe mit Rosolsäurelösung stark gelb. Nachdem der Aspirator von neuem, jetzt bis zum

[1]) Zu beziehen von E. Leybolds Nachfolger, Köln.

Nullpunkte, gefüllt ist, wird *B* eingeschaltet. Man öffnet zuerst *G*, dann *W* und saugt das Gas (zweckmäßig etwa 1 Liter in 3 Minuten) durch die Schwefelsäure. Ist die Endreaktion (das Rotwerden der Flüssigkeit) eingetreten, so schließt man *W*, dann *G* und liest den Wasserstand in *A* ab. War das Wasser beispielsweise bis zur Marke 200 abgeflossen, so beträgt der Ammoniakgehalt 200 g in 100 cbm Rohgas.

Falls sehr viel Ammoniak vorhanden sein sollte (mehr als 300 g), wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 50 ccm Säure. Das Ergebnis der Ablesung ist dann zu verdoppeln.

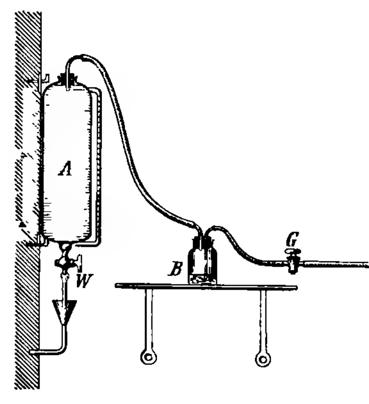


Fig. 41.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Rohgas nach den Wäschern verwendet man 25 ccm der ebenfalls dem Apparat beigegebenen Säure R (Reinigung). Ist mehr Ammoniak als 20 g vor der Reinigung vorhanden, was bei mangelhafter Kühlung der Fall sein kann, so verfährt man wie schon oben angegeben, d. h. man legt z. B. 50 ccm der Säure R vor und verdoppelt das Ergebnis der Ablesung.

Zur Prüfung des Straßengases wird von S. Elster, Berlin, eine Gasuhr in den Handel gebracht, welche nach Durchgang von 100 l den weiteren Zufluß selbsttätig unterbricht. Dem Apparat wird ein Absorptionszylinder und gestellte dünne Säure, die mit Rosollösung gefärbt ist, nebst einer 1 ccm-Pipette beigegeben.

Verf. verbindet die Bestimmung mit der des Naphtalins (siehe S. 304. Anm. 2).

k) Cyan.

Ein kleiner Teil vom Stickstoffgehalt der Gaskohle, beiläufig bloß 2—3 Proz. desselben, geht bei der trockenen Destillation in das Gas in Form von Cyan nebst seinen Verbindungen über; es treten auf neben freiem Dicyan und Cyanwasserstoff: Cyanammonium, Cyanmethyl, Schwefelcyanwasserstoff, Cyansulfid, Schwefelcyanammonium. Ein kleiner Teil geht schon in der Vorlage, den Kühlern und Wäschern in das Gaswasser über; doch nicht so viel, wie bei der Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen zu erwarten wäre, weil durch die Gegenwart von viel Kohlensäure stets wieder Cyanwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Das Cyan kommt daher, wie Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1898, 69) nachgewiesen hat, im Gaswasser überhaupt nur in Form von Rhodanwasserstoffsäure (0,13 Proz.) und von Ferrocyanwasserstoffsäure (0,05 Proz.) vor. Die Hauptmenge wird von der Eisenoxydmasse in den Reinigerkästen zurückgehalten; doch verbleibt ein nam-

hafter Teil im Straßengas. Leybold (Journ. f. Gasbel. 1890, 366) fand die nachfolgenden Mengen Cyanwasserstoff, berechnet als Cyan, in 100 cbm Gas:

			Abgeschieden in Proz.	
In der Vorlage	256,1 g			
Nach der Kühlung	246,5 g	Durch Kühlung	3,76	
„ dem Wäscher	242,4 g	„ Waschung	1,62	
„ „ 1. Reiniger	126,8 g	„ 1. Reiniger	45,09	Reinigung 71,45 %
„ „ 2. „	80,2 g	„ 2. „	18,20	
„ „ 3. „	59,3 g	„ 3. „	8,16	
Im Behältergas	39,7 g	„ Behälter	7,67	
		Verbleibt im Gas	15,50	

Eine ähnliche Verteilung haben auch Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 1892, 269) und Bärenfänger (ebenda 1904, 389) festgestellt [1]. Die Cyanmengen im Leuchtgas sind also, wenn man die gleichzeitig auftretenden Ammoniakmengen ins Auge faßt (vgl. S. 297), keineswegs geringfügige. Sie gewinnen erhöhte Bedeutung durch den erheblichen Handelswert des Stickstoffes in seiner Bindungsform als Cyan, der das 5 bis 6 fache gegenüber dem Stickstoffwert der Ammoniumverbindungen beträgt.

Die Bestimmung des Cyangehaltes im Rohgase kann dazu dienen, wie schon aus der kleinen Tabelle über den Verbleib des Cyans hervorgeht, um die Reinigertätigkeit zu überwachen im Hinblick auf die Gewinnung des wertvollen Bestandteiles, der die Eisenoxydreinigung erst recht lohnend gestaltet. Leider gelingt es mittels der heutigen Reinigungsverfahren, auch auf dem sog. nassen Wege, nicht (vgl. Chem.-Ztg. 1904, Repert. S. 100), sämtliches Cyan aus dem Rohgase zu gewinnen. Die Mengen, welche durch Fortführung im Leuchtgase verloren gehen, berechnete z. B. Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 1892, 268) für die Berliner Gasanstalten dem Werte nach auf jährlich etwa 43 000 M.

Während also die Prüfung des Rohgases in den einzelnen Abteilungen des Fabrikationssystems über den Verbleib des Cyans Aufschluß gibt, erfährt man durch Bestimmung des Cyans im Straßengas einerseits die für die Nutzbarmachung verloren gegangene Menge, andererseits die derselben Menge entsprechende Verunreinigung des Leuchtgases. Hier macht sich allerdings der Mangel der Analyse bemerkbar, daß man Cyan und Cyanwasserstoff nicht quantitativ auseinanderhalten kann. Denn während freies (Di-)Cyan ungiftig ist und einen hygienisch völlig, einwandfreien Bestandteil des Leuchtgases ausmacht, muß die Anwesenheit von Blausäure um so bedenklicher erscheinen, als dieser Bestandteil die Giftigkeit des Leuchtgases, welche im wesentlichen durch den Kohlenoxydgehalt bedingt wird, jedenfalls erhöht.

[1] In rohem Koksofengas hat Bertelsmann (Technologie der Cyanverbindungen, 1906, S. 121) im höchsten Falle nur 150 g Cyanwasserstoff gefunden.

Abgesehen von der Giftigkeit der Blausäure zerstört diese sowohl wie das Dicyan das Eisenblech von Gasbehältern und die Metallteile von Gasmessern sehr rasch, sofern nicht, wie Verfasser nachgewiesen hat, durch alkalische Reaktion eine Schutzwirkung ausgeübt wird.

Zum qualitativen Nachweis von Cyanwasserstoff (nach Kunz-Krause, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 652, auch von freiem Cyan) dienen wäßrige Kupfersulfatlösung (1 : 1000) und frisch bereitete Guajakharztinktur (3 Proz.), mit welchen Flüssigkeiten man nacheinander einen Filtrierpapierstreifen tränkt. Dieses Reagenzpapier wird z. B. von Leuchtgas blau gefärbt. Seine außerordentliche Empfindlichkeit kann nach des Verfassers Beobachtung für den Nachweis kleinster Gasausströmungen vorzügliche Dienste leisten.

Die quantitative Bestimmung des gesamten Cyans im Rohgas wie im Straßengas erfolgt auf ein und dieselbe Art. Die zuerst von Gasch (Journ. f. Gasbel. 1890, 215) angebahnte Methode lehnt sich im wesentlichen an das Knublauchsche Verfahren der „nassen Cyanwäsche" an, indem das Gas durch Kalilauge geleitet wird, die Eisenoxydulhydrat suspendiert enthält, welches das Cyan quantitativ bindet unter Bildung von Ferrocyankalium [1]), das dann weiter auf die eine oder die andere Art bestimmt wird.

Die Versuchsanordnung zur Absorption besteht nach Drehschmidt in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen von besonderer Gestalt, wie durch Fig. 42 veranschaulicht ist, mit angeschlossener Gasuhr und, wenn der Gasdruck allein zur Überwindung der Widerstände nicht genügt, einer Wasserstrahlluftpumpe. In den ersten Zylinder bringt man 15 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 10) und 15 ccm Kalilauge (1 : 3), in den zweiten 5 ccm Ferrosulfat, 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser. Das zu untersuchende Gas wird in einer Menge von etwa 70 l die Stunde hindurchgeleitet; im ganzen bringt man 100 l zur Abmessung. Die erste Flasche absorbiert die Hauptmenge des Cyans; selbst bei gesteigerter Durchgangsgeschwindigkeit werden bis auf etwa ½ Proz. der Gesamtmenge in derselben zurückgehalten.

Fig. 42.

Die Cyanbestimmung in der Absorptionsflüssigkeit erfolgt am einfachsten und genauesten nach dem weiter unten für Prüfung von Gasreinigungsmasse S. 341 angegebenen Destillationsverfahren nach Feld. Dazu bedarf es aber erst der Neutralisation der in den Destillierkolben gespülten Flüssigkeit.

[1]) Die von früheren Autoren empfohlene Absorption mittels Kalilauge allein führt leicht zu unzulänglichen Ergebnissen, weil nach Sättigung der Lauge mit Kohlensäure, die ja Hand in Hand geht, Cyanwasserstoffsäure wieder ausgetrieben wird. Die Bindung an Eisen ist jedoch eine feste, auch bei Übersättigung der Lauge mit Kohlensäure.

l) Naphthalin.

Obwohl dieser Bestandteil des Leuchtgases hinsichtlich der geringfügigen Mengen, in welchen er vorkommt, eine höchst untergeordnete Rolle spielt, so bildet er doch nicht selten eine sehr lästige Verunreinigung, weil sich der Naphthalindampf nach Unterschreitung des Sättigungspunktes in großen Krystallblättern ausscheidet und dadurch zu Verstopfungen der Leitungsröhren Anlaß gibt. Diese nachteiligen Erscheinungen haben zur Reinigung des Rohgases von Naphthalin (durch Waschung oder Raumkühler) geführt, und es kann also seine Bestimmung im Gase mit benutzt werden, um die betreffenden Apparate auf ihre Wirksamkeit zu prüfen.

Bestimmung im Straßengas nach Colman und Smith (Journ. f. Gasbel. 1900, 236 und 1903, 113). Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der Pikrinsäure, mit Naphthalin eine ziemlich beständige krystallinische Verbindung $C_{10}H_8 . C_6H_3N_3O_7$ (Schmelzp. 147°) einzugehen, welche in wäßriger Pikrinsäurelösung kaum löslich ist. Demgemäß leitet man das Gas durch Waschflaschen mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung, deren Titer gegen $^1/_{50}$ N.-Lauge und Methylorange man in besonderem Versuche festgestellt hatte. Die Doppelverbindung scheidet sich krystallinisch ab; man filtriert und titriert einen Teil der Flüssigkeit zur Ermittelung des Minderverbrauches an $^1/_{10}$ N.-Lauge gegen die erste Titration. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht 0,0128 g Naphthalin.

Verfasser hat das Verfahren nachgeprüft, indem er getrocknete Luft bzw. Leuchtgas durch eine gewogene U-Röhre streichen ließ, deren erster Schenkel mit reinem Naphthalin, der andere mit Chlorcalcium gefüllt war. Dann wurde der Gasstrom über wenig Wasser und schließlich durch Waschflaschen mit Pikrinsäure geschickt. Bei richtigen Versuchsbedingungen mußte der einerseits ermittelte Gewichtsverlust dem andererseits festgestellten titrimetrischen Befunde gleich sein. Hieraus leitet sich, etwas abweichend von den Vorschriften der Urheber des Verfahrens, die nachfolgende Arbeitsweise ab.

Als Absorptionsgefäß dient und genügt eine 30 cm lange und 2 cm weite Pettenkofersche Röhre, die aus einer 15-ccm-Pipette mit Pikrinsäurelösung [1]) beschickt wird. Zur Vermeidung des Verdunstens von Absorptionsflüssigkeit und zur gleichzeitigen Zurückhaltung der letzten Ammoniakspuren aus dem Gas ist es unerläßlich, zwischen Pettenkofer-Röhre und Gasentnahmestelle (Leitungshahn) eine mit 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure beschickte Peligot-Röhre mit Glasverschlüssen einzuschalten [2]). Bis zur Absorptionsröhre sind Kautschukverbindungen

---

[1]) Konzentrierte Auflösung: 15 g Pikrinsäure, in 2 l Wasser heiß gelöst, nach vollkommener Abkühlung filtriert.

[2]) Man kann dadurch gleichzeitig die Ammoniakbestimmung ausführen, nach S. 299. Wenn man in das Eingangsröhrchen ein Röllchen Bleipapier steckt, so hat man ferner gleichzeitig die Prüfung auf Schwefelwasserstoff (vgl. S. 290).

tunlichst zu vermeiden, weil sie stark Naphthalin absorbieren [1]). Wo sie nicht zu umgehen sind, verwende man nur stark beschwerten, alten Gasschlauch und lasse im übrigen die Verbindungsröhren dicht aneinanderstoßen. — Messung des Gases erfolgt hinter den Waschapparaten mittels Gasuhr. Der stündliche Gasdurchgang betrage 20 bis 25 l, im ganzen verwende man mindestens 150 l.

Nach diesem Versuch filtriert man die Absorptionsflüssigkeit [2]) vom abgeschiedenen Pikrat durch ein Wattepfröpfchen und titriert 10 ccm des Filtrats mit $^1/_{50}$ N.-KOH und einem Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung. Die Endreaktion läßt sich bei gutem Licht und weißer Unterlage scharf erkennen, wenn man die einfallenden Tropfen und nicht das Gemisch betrachtet. An gleichfalls 10 ccm der ursprünglichen Absorptionsflüssigkeit stellt man deren Titer fest.

Analysenbeispiel: Angewandte Gasmenge 168 l. — Titer von 10 ccm Pikrinsäurelösung 21,9 ccm $^1/_{50}$ N.-KOH. — Desgleichen von 10 ccm Filtrat nach der Absorption 15,6 ccm $^1/_{50}$ N.-KOH. — Verbraucht somit $21{,}9 - 15{,}6 = 6{,}3$ ccm $^1/_{50}$ N.-KOH, und für die angewandten 15 ccm Absorptionsflüssigkeit $6{,}3 \times 1{,}5 = 9{,}45$ ccm $^1/_{50}$ N. KOH. Da 1 ccm = 0,00256 g Naphthalin, so ist der Gehalt in 100 cbm Gas $= \frac{9{,}45}{168} \cdot 256 = 14{,}4$ g Naphthalin.

Bestimmung im Rohgas. Die vorbeschriebene Methode läßt sich nicht auf Rohgas anwenden, auch nicht nach vorgängiger Waschung mit Oxalsäurelösung, wie ihre Urheber empfehlen (l. c.). Mehr Erfolg versprach das von Gair (Ref. aus Journ. Gaslight in Journ. f. Gasbel. 1906, S. 153 und 1908, S. 436) vorgezeichnete Verfahren, nach welchem das Gas erst mit heißer Oxalsäurelösung, dann mit Essigsäure und schließlich mit Pikrinsäure gewaschen wird. Doch ist bei allen diesen Vorschriften außer acht gelassen, daß sich schon in den Verbindungswegen vor den eigentlichen Apparaten mit dem verdichteten Teerdampf nicht unerhebliche Mengen Naphthalin abscheiden, die sich mithin der Beobachtung entziehen. Um diesen Fehler auszuscheiden, verfährt Verfasser wie folgt.

Die Probestelle, z. B. das Betriebsrohr vor dem Teerabscheider oder nach demselben, wird mit einem $^3/_4$ zölligen Hahn versehen, durch welchen ein in einem Kautschukstopfen verschiebbares Glasrohr so eingeführt werden kann, daß dessen eines Ende frei in das Betriebsrohr hineinragt. Das nach außen mündende Ende wird mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, das zur Zurückhaltung von Teernebeln mit Watte gefüllt ist. Dann folgen als Waschapparate 3 Peligot-Röhren mit Glasverschlüssen. Die ersten beiden sind mit je 100—200 ccm Essigsäure, 66 proz., gefüllt, die dritte mit konz. Pikrinsäurelösung. Den Schluß bildet der Gasmesser. Nachdem etwa 150 l Gas in 5 bis 6 Stunden hindurchgegangen sind, überträgt man die ganze Apparatur vom Gasentnahmerohr bis zur letzten Peligot-Röhre, ohne sie indessen

---

[1]) Paragummischlauch von 10 cm Länge hielt nach des Verf. Beobachtung mehr als die Hälfte des Naphthalins zurück.

[2]) Vorheriges Erwärmen, wie Colman und Smith vorschlagen, ist entbehrlich.

auseinanderzunehmen, in das Laboratorium, um alles Naphthalin in die Absorptionsgefäße überzutreiben. Man zieht hierzu einen Luftstrom durch die Apparatur und erwärmt dabei das Gasentnahmerohr samt Wattefilter auf einem Dampfbad, während die Peligot-Röhren in Wasser gekühlt werden. Nach etwa 1 Stunde ist dieser Teil des Versuches beendigt.

Man vereinigt jetzt den Inhalt der 3 Waschapparate und gibt noch weitere 500 ccm konz. Pikrinsäurelösung hinzu, wodurch sich alles Naphthalinpikrat in Flocken abscheidet. Es wird am Saugtrichter abfiltriert, im Vakuum getrocknet und gewogen. 1 g Pikrat entspricht 0,3585 g Naphthalin. Verf. erhielt z. B. aus 100 l Rohgas 0,308 g Pikrat = 110,4 g Naphthalin in 100 cbm Gas.

m) Teerdampf.

Von sämtlichen verunreinigenden Bestandteilen des Rohgases gelangt der Teerdampf durch Verdichtung auf physikalischem und mechanischem Wege am ehesten zur Abscheidung, der Hauptmenge nach schon in der Vorlage, dann in den Kondensatoren und dem durch Flächenwirkung tätigen Teerabscheider („Pelouze"); immerhin werden die feinen Teernebel auch bei normalem Betrieb noch weiter durch das Apparatensystem getragen, sie passieren demgemäß zum Teil die Wäscher, werden aber dann in der Reinigungsmasse infolge deren vorzüglicher Filtrationswirkung fast bis auf die letzte Spur zurückgehalten. Dies ist allerdings die Aufgabe der Masse nicht, die durch Beschmutzung mit Teer frühzeitig für ihre eigentlichen Zwecke im Gasanstaltsbetriebe unbrauchbar und dem Fabrikanten bei der weiteren Verarbeitung auf Cyanverbindungen usw. zur Last wird. Vielmehr soll das Rohgas schon nach Verlassen des Teerabscheiders bzw. der Wäscher sich eines möglichst großen Anteils vom gesamten Teer entledigt haben. Die Prüfung des **Rohgases** insbesondere an dieser Stelle auf Teerdämpfe kann also über die Wirksamkeit des gesamten Reinigungssystems wertvolle Aufschlüsse erteilen. — Im **Straßengas** wird man kaum auf Teerdämpfe zu fahnden haben, wennschon diese in Spuren stets darin enthalten sind und den spezifischen Gasgeruch hauptsächlich bedingen. Schädlichkeiten ernsterer Art hat ihr Vorkommen hier nicht im Gefolge, wenn man von den angeblichen Störungen des Pflanzenwachstums durch (Rohrbrüchen entströmendem) Gas absieht, welche nach Freitag [1]) lediglich den Teerbestandteilen zur Last zu legen wären.

Qualitativ prüft man auf die Anwesenheit von Teerdämpfen im Rohgas, indem man ein weißes Blatt Papier gegen das aus kleiner Öffnung ausströmende Gas hält. Die getroffene Stelle wird z. B. vor dem Teerwäscher sogleich braun bis schwarz, hinter ihm erst nach langer Zeit.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1870, 33; vgl. auch Pfeiffer, Vegetationsschäden durch Gasausströmungen, ebenda 1898, 137.

Im Straßengas lassen sich Teerbestandteile nach dem Verfasser durch Diazobenzolsulfosäure (1 Kryställchen in 10 ccm Wasser aufgelöst) leicht nachweisen.

1. Quantitative Bestimmung nach Tieftrunk[1]).

Die Methode beruht auf der Waschung des Gases in Alkohol, welcher den Teer zurück hält, und Wägen des vom Alkohol durch Filtration und Trocknung befreiten Teers. — Der Absorptionszylinder *a* (Fig. 43) hat eine Messingfassung, mit welcher der aufgeschliffene und mit etwas Talg befettete Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt vermittelst eines Gummischlauches das fast bis zum Boden des Gefäßes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken *h* aus Messingblech, welche in einer Entfernung von 5 mm mit mehreren Reihen von 1,5 mm weiten Löchern versehen sind. Die Wirkung dieser Anordnung entspricht derjenigen der S. 303 beschriebenen Gaswaschflasche in erhöhtem Maß. Beim Gebrauch wird das Gefäß *a* so weit mit Alkohol von 30 bis 35 Volumproz. gefüllt, daß die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Löcher wird der Teer mechanisch zurückgehalten; die letzten Reste werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. Die darauf folgende tubulierte Flasche enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrierpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse *m*, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff aufnimmt zur Schonung der Gasuhr, die sich an die Ableitung *p* anschließt. Die Bewegung des Gases durch die ganze Apparatur erfolgt mittels angeschlossener Wasserstrahlluftpumpe.

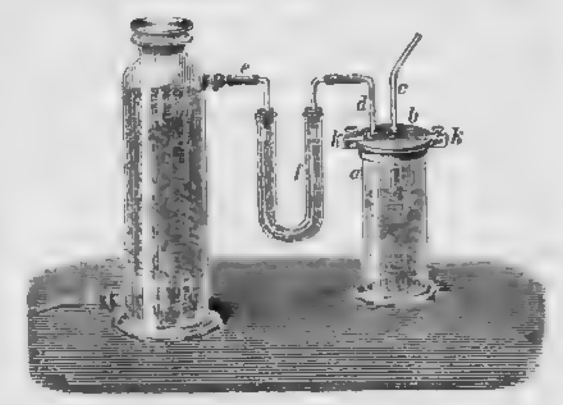


Fig. 43.

Der Apparat wird direkt an der Entnahmestelle des Gases angebracht oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben mittels eines tarierten, in der Richtung zum Apparate geneigten Glasrohres verbunden. Dieses Rohr muß dann nach dem Versuche natürlich wieder gewogen werden. Vor den Kondensatoren wendet man 250 l Gas an mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 l pro Stunde, vor und nach den Wäschern 500 l mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 l.

[1]) Winkler, Industriegase II, 51.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 35 Volumproz. die Glocken soweit wie möglich von dem anhaftenden Teer und fügt ihn zu dem im Gefäß befindlichen hinzu. Man läßt 12 Stunden absitzen und filtriert dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhilfenahme der Luftpumpe. Diese wird abgestellt, wenn man den Teer aufs Filter bringt. Die alkoholische Flüssigkeit läßt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarierte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsikkator und wägt dann.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt sein sollte, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat läßt man in eine tarierte Glasschale tropfen und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge. Das Gewicht des zurückbleibenden Teers wird ohne Berücksichtigung der geringen Menge mitverflüchtigter Dämpfe zu dem vorher gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Teer haften geblieben ist, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates.

Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Ergebnisse werden zweckmäßig in Kilogramm Teer pro 1000 cbm Gas angegeben. Man findet vor der Kühlung 150 bis 200 kg, vor der Waschung 25 bis 75 kg, vor der Reinigung 0,5 bis 20 kg Teer in 1000 cbm Rohgas.

2. Bestimmung nach Clayton.

Clayton (Journ. f. Gasbel. 1907, S. 969, nach Ref. aus Journ. of Gaslight) hat gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt durch Anwendung eines einfachen, 6 mm weiten und auf 300 mm Länge mit entfetteter Watte gefüllten Glasrohres. Dieses wird zur Probenahme in das Betriebsrohr auf ähnliche Weise eingeführt, wie vom Verfasser S. 305 für die Naphthalinbestimmung im Rohgas angegeben. Bedingung ist, daß das Wollefilter vollkommen im Gasstrom liegt, um dessen Temperatur zu haben; auch soll seine Einlaßöffnung an der Stelle der mittleren Gasgeschwindigkeit, nämlich in $\frac{1}{3}$ Querschnittslänge von der Rohrwand entfernt, zu liegen kommen, und zwar gegen den Gasstrom gerichtet. — Nachdem 500 bis 1000 l Rohgas durch die Watte gestrichen sind, zieht man diese mittels Schwefelkohlenstoff im Soxhletapparat aus, destilliert schließlich das Lösungsmittel ganz ab und trocknet das erkaltete Kölbchen durch einen hindurchgeblasenen Luftstrom. — Das Ergebnis der Wägung bringt die Menge des kohlenstoffreien Teers zur Anschauung; es wird um diesen Betrag kleiner sein als das nach der Tieftrunkschen Methode erhaltene.

D. Spezifisches Gewicht des Gases.

Die Kenntnis des spezifischen Gewichtes gibt in mancher Hinsicht wertvolle Hinweise über die Eigenschaften von Gasgemischen, und seine Ermittelung zählt daher zu den gebräuchlichsten Untersuchungen. Durch fortlaufende Kontrolle der spezifischen Gewichte des im Fabrikbetrieb gewonnenen Gases lassen sich, neben dem statistischen Wert, am raschêsten Veränderungen in der Zusammensetzung erkennen; doch bleibt es z. B. unentschieden, ob eine Erhöhung des spez. Gewichtes durch Äthylen oder durch Stickstoff verursacht wird, infolge der nahen Übereinstimmung der betreffenden Gewichte. Für die Gasabgabe hat die Kenntnis des spez. Gewichtes von Leuchtgas die Bedeutung, daß letzteres aus feiner Brenneröffnung (Auerbrenner) bei dem nämlichen Gasdruck rascher oder langsamer — in größerer oder kleinerer Menge — ausströmt, je nachdem sein spez. Gewicht niedriger oder höher ist. Die Erscheinung macht sich nicht selten höchst unangenehm bemerkbar beim Wechsel von gewöhnlichem Steinkohlengas und Wassergas mit ihren sehr verschiedenen spezifischen Gewichten von beispielsweise 0,38 und 0,65.

Ferner ist zu erinnern an die Bedeutung des spez. Gewichtes für die wachsende Anwendung des Gases in der Luftschiffahrt.

a) Berechnung des spez. Gewichtes aus der Analyse.

Das spez. Gewicht eines Gasgemenges kann man aus der Analyse berechnen durch Multiplikation des prozentischen Gehaltes der einzelnen Gase mit den spezifischen Gewichten der letzteren:

$$(0{,}0696\,H + 0{,}9645\,CO + 0{,}5522\,CH_4 + 1{,}0\,C_nH_{2n} + 2{,}8\,C_nH_{2n-6} + 1{,}5191\,CO_2 + 1{,}1053\,O + 0{,}9673\,N)\frac{1}{100},$$

wobei ein Mengenverhältnis von Äthylen und Benzol zu den Homologen von 4 : 1 angenommen ist (vgl. S. 275).

Praktisch wird das spez. Gewicht indessen auf eine der nachfolgend zu beschreibenden Arten experimentell zu bestimmen sein, und kann dann die Formel wertvolle Dienste leisten. um das spez. Gewicht der gesamten schweren Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) ermitteln und weiterhin daraus den volumetrischen Benzoldampfgehalt (nach S. 275) sowie den Heizwert (S. 318) berechnen zu können. Bezeichnet man nämlich wieder mit

H. CO usw. die prozentische Zusammensetzung des Gases, mit Ausschluß der schweren Kohlenwasserstoffe;

C_nH_m diese letzteren selbst;

S das experimentell ermittelte spez. Gewicht des Gases;

s das gesuchte spez. Gewicht der schweren Kohlenwasserstoffe;

so ist

$$s = [100\,S - (0{,}0696\,H + 0{,}9645\,CO + 0{,}5522\,CH_4 + 1{,}5191\,CO_2 + 1{,}1053\,O + 0{,}9673\,N)]\frac{1}{C_nH_m};$$

z. B.

a Zus. d. Gases in Volumproz. ohne $C_n H_m$	b Spez. Gew.	a.b Einheiten
H = 55,5	0,0696	3,861
CO = 8,4	0,9645	8,102
CH_4 = 29,7	0,5522	16,400
CO_2 = 1,7	1,5191	2,583
O = 0,19	1,1053	0,210
N = 1,2	0,9673	1,161
		32,317

ferner Spez. Gewicht des Gases (S) = 0,3855
Gehalt an C_nH_m = 3,3 Proz.

somit: $s = \frac{38,55 - 32,32}{3.3} = 1,8880.$

b) Experimentelle Bestimmung.

Für genaue Bestimmungen dient, nach dem Vorgange von Dumas, die direkte Auswage des Gases in Glasballons von bekanntem Inhalt [1]).

Die Technik bedient sich indessen einfacherer Verfahren. Ein solches hat Bunsen („Gasometrische Methoden", S. 85) angegeben, beruhend auf der verschiedenen Ausflußgeschwindigkeit gleich großer Volumina der Gase auf feinen Öffnungen, wonach sich die spez. Gewichte zweier Gase verhalten wie die Quadrate ihrer Ausflußzeiten. Verglichen mit Luft, wie in praktischen Fällen stets, ist deren spez. Gewicht mit 1 bezeichnet, wodurch es aus der Rechnung ausscheidet; fand man nun die Ausflußzeit des Gases zu g Sekunden, diejenige des gleich großen Luftvolums zu l Sekunden, so ist

$$\text{spez. Gew. des Gases} = \frac{g^2}{l^2}.$$

α) Schillings Apparat (Handbuch f. Gasbel., III. Aufl., S. 101) zur Bestimmung des spez. Gew., Fig. 44, ist aus dem Bunsenschen Apparat hervorgegangen, den er vollständig verdrängt hat. In einem etwa 40cm hohen Standglas *A* hängt der Zylinder *B*, oben von der Metallfassung *r* gehalten (die sich mit 3 Armen über den Rand des Standglases legt und auch das Thermometer *t* trägt), unten frei ausmündend, ohne ganz den Boden zu berühren, auch hier durch Metallfassung mit 3 Armen zentriert. Für die Zu- und Ableitung des Gases dienen die auf die Metallfassung *r* aufgesetzten Röhren *a* und *b* mit Hähnen und Schlauchtüllen zum Anschluß von Gummischläuchen. Der Hahn von *b* ist Zweiwegehahn; er kann so gestellt werden, daß das Gas seinen Weg durch die Tülle nimmt, andererseits kann man es durch den aufgeschraubten Kopf *c* austreten lassen. Dieser letztere enthält als horizontalen Abschluß ein dünnes Platinscheibchen mit äußerst feiner Öffnung in der

[1]) Kohlrausch, Prakt. Physik; Slaby, Journ. f. Gasbel. 1890, S. 157.

Mitte, die durch Einstechen mittels einer Nadel und darauf folgendes Aushämmern des Bleches gewonnen ist. Zum Schutz vor Verstaubung usw. wird auf den Kopf *c* bei Nichtgebrauch des Apparates eine Kappe aufgeschraubt.

Für den Versuch muß das Gefäß mit temperiertem Wasser so weit gefüllt sein, daß dieses auch dann Platz hat, wenn der eingehängte Zylinder *B* mit Luft gefüllt ist. Sobald sich das Wasser beruhigt hat, schreitet man zur Beobachtung der Ausflußzeit des Luftvolumens zwischen den Marken *m* und *n*, welche rings um den Zylinder laufen[1]). Man dreht also den Ausflußhahns an *b* in die senkrechte Stellung, welche den Weg durch den Kopf *c* freigibt. Der im unteren Teil des Zylinders *B* stehende Flüssigkeitsspiegel beginnt jetzt zu steigen, indem er die Luft verdrängt. Man beobachtet die untere Marke *m* mit der Sekundenuhr in der Hand, deren Arretierung man im Augenblick des Durchgangs vom Meniskus durch die Marke löst. Sobald der Meniskus auch durch die obere Marke geht, wird die Uhr wieder angehalten und die Zeit abgelesen. — Ohne Verzug verdrängt man dann den Luftrest im Zylinder durch das zu untersuchende Gas, indem man die Leitungen *a* und *b* nach den anzuschließenden Schlauchleitungen freigibt und das Gas etwa 2 Minuten hindurchströmen läßt. Durch langsames, fast vollständiges Herausheben und Senken des Zylinders *B* aus und in die Flüssigkeit läßt sich die Luftverdrängung befördern. Schließlich dreht man den Ausgangshahn bei *b* zu (wie auf der Abbildung dargestellt), hebt den Zylinder noch einmal hoch, um ihn ganz mit Gas zu füllen, schließt den Zuleitungshahn von *a* und bringt den Zylinder wieder in seine Ruhelage. Man läßt dann nach Beruhigung des Wassers das Gas aus der feinen Öffnung bei *c* genau unter den nämlichen Beobachtungen austreten wie vorhin die Luft, indem man also die Ausflußzeit des gleichen, zwischen den Marken *m* und *n* abgemessenen Gasvolumens bestimmt. Die Berechnung des spez. Gewichtes erfolgt dann nach der bereits gegebenen Formel.

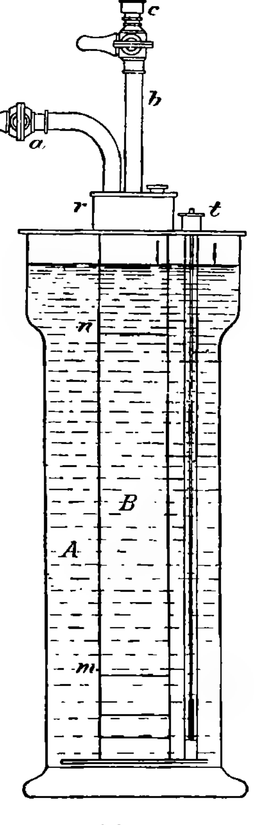


Fig. 44.

Da Luft und Gas hinsichtlich ihres Feuchtigkeitsgehaltes unter den nämlichen Bedingungen beobachtet werden, nämlich im mit Wasser ge-

[1]) Einschnürungen des Glaszylinders an den Marken nach Pannertz (Journ. f. Gasbel. 1901, S. 936) geben den Beobachtungen größere Schärfe.

sättigten Zustand, und da ferner beide die nämlichen Temperaturen des Sperrwassers besitzen, so kann eine Korrektur hinsichtlich der Dampfspannung und Temperatur unterbleiben, da sie doch nur unwesentliche Wertsänderungen bedingen würde[1]. Es empfiehlt sich aber, die Temperatur am Thermometer t vor und nach dem Versuch zu beobachten, um überzeugt zu sein, daß keine Veränderung stattgefunden hat. Für genauere Bestimmungen empfiehlt sich eine Wiederholung des Versuches; die entsprechenden Zeitbeobachtungen sollen nicht mehr als 0,2 Sekunden voneinander abweichen. Das Ergebnis einer Bestimmung des spez. Gewichtes von Leuchtgas stellt sich wie folgt dar:

Beobachtete Ausflußzeit für Gas = 2′ 25,1″ = 145,1″
- - - Luft = 3′ 40,8″ = 220,8″

$$\text{spez. Gew.} = \frac{145{,}1^2}{220{,}8^2} = 0{,}4321.$$

Zur Umgehung der umständlichen Ausrechnung hat P. Krug nach des Verfassers Vorschlag (Journ. f. Gasbel. 1903. S. 451) eine Koordinatentafel für Kohlengas entworfen, aus welcher man durch Ablesen der Ausströmungszeiten auf Ordinate und Abszisse direkt das spez. Gewicht erfährt. Die Tafel ist erhältlich bei Oldenbourg, München.

β) Die Luxsche Gaswage (Journ. f. Gasbel. 1887, S. 251), deren Konstruktion in Fig. 45 und 46 gezeigt werden soll, ist ein im Gaswerksbetrieb viel gebräuchlicher Apparat, da er das spez. Gewicht des Gases direkt angibt. Er beruht auf dem einfachen Prinzip der Auswägung gleicher Luftvolumina und Gasvolumina, deren Gewichtsunterschied als spez. Gewicht (Luft = 1) auf einer Skala durch den Ausschlag der Wage angezeigt wird. Die kugelige Glocke, welche aus Glas sein kann, balanciert mit dem Balken mittels zweier Stahlspitzen $s\ s_1$, welche in konisch vertiefte Stahllager eingreifen. Das gabelförmige Ende des Ständers trägt die Gaszu- und -ableitung $r\ o$, welche über den mit Quecksilber gefüllten Näpfchen $p\ p_1$ ausmünden. Über diesen Ausmündungen spielen zwei vom Wagebalken ausgehende und normal zu seiner Schwingungsebene gerichtete Röhrchen, deren knieförmig abgebogene Enden unter Quecksilbertauchung der Näpfchen $p\ p_1$ mit der Gaszu- und -ableitung des Ständers in Verbindung stehen, ohne die Beweglichkeit des Wagebalkens zu hindern. Das eine der Röhrchen leitet das Gas durch ein zentrales Rohr in die Glocke, das andere leitet es wieder aus der Glocke und dem Wagebalken ab.

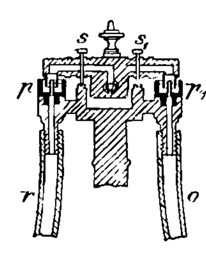


Fig. 45.

Die Wage ist in einem verschließbaren Glaskasten montiert, die Gaszu- und -ableitung nach $r\ o$ erfolgt durch zwei mit Schlauchtülle und Hahn versehene Röhren von einer Schmalseite des Wägekastens aus. Der Wagebalken ist in 100 Teile geteilt, und von 10 zu 10 Teilen,

[1] Die Berechnung auf trockene Gase lehrt Haber im Journ. f. Gasbel. 1896, S. 397.

vom Drehpunkt an gerechnet, mit den Bezeichnungen 0.0—0,1—0,2 . . . . —1,0 versehen. Er trägt einen aus Nickel gefertigten Reiter. Der Gradbogen ist in 50 Teile geteilt, deren mittelster die Nullmarke darstellt, während nach oben und unten von 10 zu 10 Teilen die Bezeichnungen 0.1—0.2 usw. stehen. Die Bezeichnungen unterhalb der Nullmarke gelten als negative Werte.

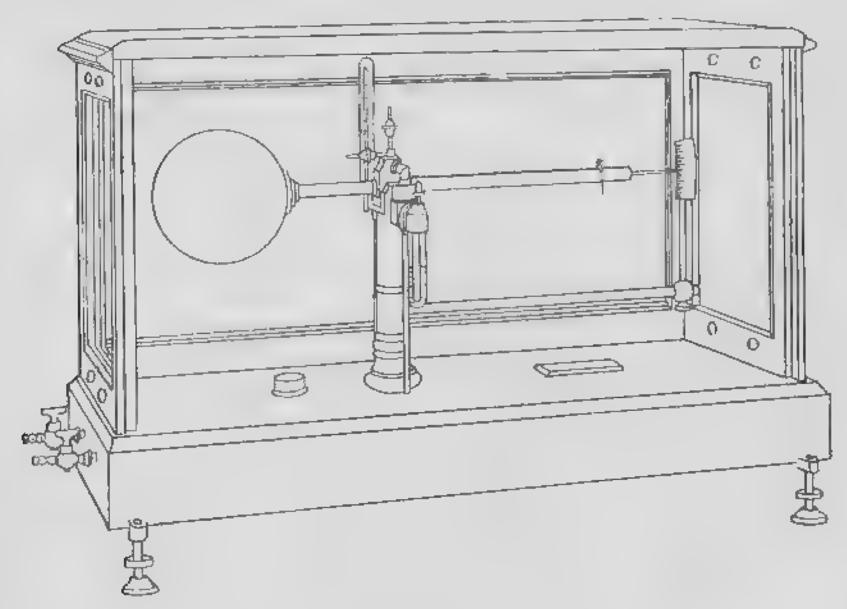


Fig. 46.

Zum Gebrauch muß man der Wage einen festen. Erschütterungen nicht ausgesetzten Standort geben, an welchem sie auch von direktem Sonnenlicht nicht getroffen wird und überhaupt keinen schroffen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. In der Ruhe sitzt der Wagebalken fest auf dem Ständer; er wird aber aus der Arretierung freigegeben, indem man eine an der rechten Schmalseite des Kastens befindliche Handscheibe dreht. Wenn die Glocke mit Luft gefüllt ist und der Reiter auf der äußersten Marke 1 sitzt. so muß der Zeiger genau auf die Nullmarke einspielen. Durch Ausbalancierung des Wagebalkens mittels des horizontal verschiebbaren Mutterschräubchens, das links über der Mitte des Balkens sichtbar ist, kann die gewünschte Anzeige eingestellt werden. Zur weiteren Justierung setzt man den Reiter auf den Teilstrich 0,8 des Balkens. Hat die Wage die richtige Empfindlichkeit, so soll jedem Grad auf dem Balken auch ein Grad des Bogens entsprechen: es muß also nunmehr der Zeiger sich auf + 0,2 des Bogens einstellen. Diese Regulierung wird mittels des vertikal verschiebbaren Mutterschräubchens über der Mitte des Wagebalkens bewerkstelligt.

Soll nun das spez. Gew. eines Gases ermittelt werden, so verdrängt man durch dasselbe die Luft aus der Wage, was nach 5 Minuten langem Hindurchleiten als sicher erreicht angesehen werden kann, und setzt den Reiter auf die dem vermuteten spez. Gewicht nahekommende Anzeige, beispielsweise auf 0,4. Sodann hebt man die Arretierung auf und liest die Anzeige am Gradbogen ab, auf welche sich der Zeiger nach mehrmaligem Auf- und Niederpendeln einstellt. Diese Anzeige ist zu der Reiterstellung hinzuzuzählen bzw. abzuziehen, um auch die zweite Dezimale des spez. Gewichtes zu erfahren. War sie z. B. — 0.01, so ist das spez. Gewicht 0,4 — 0,01 = 0,39.

Die Ablesung der dritten Dezimale kann noch geschätzt werden; größere Genauigkeit der Bestimmung darf jedoch nicht erwartet werden.

Gleichwohl ist für den Apparat eine Korrektionstabelle für Barometerstand und Temperatur vorgesehen, welche das Ergebnis bis auf die vierte Stelle beeinflussen. Nach dieser muß für jedes Millimeter Druck über 760 mm der Wert 0,0007 addiert, ferner für jeden Grad über 15° C der Wert 0,002 subtrahiert werden, und umgekehrt.

Beispielsweise wurde das spez. Gew. eines Gases auf der Wage bei 28° C und 775 mm Barometerstand gefunden zu + 0.41; somit

$$775 - 760 = 15;\ + 0{,}0007 \cdot 15 = + 0{,}0105$$
$$28 - 15 = 13;\ - 0{,}002 \cdot 13 = - 0{,}0260 = - 0{,}0155$$
$$\text{korrigiertes spez. Gew.} = 0.3945$$

Für rasch aufeinander folgende Bestimmungen liefert der Apparat befriedigende Resultate, sofern nicht mehr als 2 Dezimalen der spez. Gew. verlangt werden. Nach längerer Unterbrechung — von einem Tag auf den anderen — wird in der Regel eine neue Justierung nötig, wohl hauptsächlich veranlaßt durch die verschiedene Ausdehnung der ungleichen Arme des Wagebalkens bei Temperaturveränderungen, auf welche bei dem Apparat nicht Rücksicht genommen ist.

γ) Der Apparat von Krell, beruhend auf der Druckmessung einer in hoher Röhre eingeschlossenen Gassäule mittels eines sehr feinen Differential-Manometers, scheint in der Gastechnik wenig Eingang gefunden zu haben. Näheres s. Journ. f. Gasbel. 1899. S. 212.

E. Heizwert des Gases.

Für die Bewertung des Gases ist nach dem neueren Stand der Technik der Heizwert von ausschlaggebender Bedeutung geworden, derart, daß die Leuchtkraftbestimmung des Gases an sich völlig in den Hintergrund gedrängt ist. Dieser Umschwung wurde einerseits bedingt durch die ausgebreitete Verwendung des Leuchtgases auch zu Heiz- bzw. Kraftzwecken, welche in manchen Städten mit dem zu Beleuchtungszwecken an Private abgegebenen Gas die Wage hält. Aber auch für die Beleuchtung selbst hat der Heizwert eine wichtigere Rolle erlangt, nachdem mit Einführung des Glühlichtes nur noch die Wärmewirkung

der Flamme in Frage kommt [1]). Diese hängt nun hier allerdings ab von der Temperatur, d. h. Intensität der Flamme, und nicht direkt vom Wärmeinhalt (Heizwert); wie aber Sainte-Claire Deville (Journ. f. Gasbel. 1904, S. 21 ff.) nachgewiesen hat, ist dennoch die Leuchtkraft des Gases am Auerstrumpf proportional dem Heizwert, sofern die (praktisch nicht immer zu verwirklichenden) Versuchsbedingungen ausreichen, durch vermehrte Luftzufuhr das Maximum der Leuchtkraft herbeizuführen. Dieses Ergebnis haben Mayer u. Schmiedt (Journ. f. Gasbel. 1908, S. 1137) in einer umfassenden Arbeit bestätigt.

a) Experimentelle Heizwertbestimmung.

Zur experimentellen Heizwertbestimmung dienende Apparate sind bereits Bd. I, S. 279 beschrieben worden, und sei auf das dort Angegebene verwiesen. Zum Kalorimeter von Junkers, das sich rasch die größte Verbreitung verschafft hat und fast ausschließlich in Anwendung kommt, bleibt bezüglich des praktischen Gebrauchs noch einiges nachzutragen, und geben wir gleichzeitig die Ansicht des Apparates, Fig. 47, wie er beim Versuch Aufstellung findet. (Vgl. Pfeiffer, Heizwertbestimmung des Leuchtgases, Journ. f. Gasbel. 1901, S. 684, mit Abb.)

Das den Apparat durchfließende Wasser wird am besten einem Behälter entnommen, in welchem es gleichmäßig gemischt ist, da Leitungswasser oft erhebliche Temperaturschwankungen innerhalb kurzer Zeit aufweist. Verf. bedient sich hierzu eines etwa 60 l fassenden Hochbehälters aus Zinkblech H mit Wasserstandsglas und Überlauf u. Die Wasserleitung w mündet durch den Boden in das Gefäß, so daß beim Füllen das Wasser in heftig wallende Bewegung gerät und vollkommen gemischt wird. Bei der Entnahme, die am nämlichen Zuleitungsrohr mittels Abzweigung v oberhalb des Wasserleitungshahnes erfolgt, fließt das Wasser bis auf den letzten Tropfen bei gleichbleibender Temperatur nach dem Kalorimeter ab.

Der Einlauf durch Schlauch a ist so zu regeln, daß stets ein Überschuß aus dem Überlauf b fortfließt. Durch Einstellung des Hahnes regelt man die Durchflußgeschwindigkeit des hier eintretenden und bei c den Apparat wieder verlassenden Wassers derart, daß die im Arbeitsraum herrschende Temperatur möglichst in der Mitte liegt zwischen dem Temperaturunterschied des zu- und abfließenden Wassers, der im allgemeinen zwischen 10 und 20° liegen kann. Die am Stutzen s austretenden Verbrennungsgase sollen womöglich bis auf die Zimmertemperatur abgekühlt sein, damit sie nur noch mit der jener Temperatur entsprechenden Feuchtigkeit gesättigt sind. Der eigentliche Versuch kann beginnen, sobald das Thermometer T nicht weiter steigt. Inzwischen hat sich im Innern des Apparates auch so viel Verbrennungswasser gesammelt, daß dasselbe gleichmäßig durch das Röhrchen bei d abtropft. Zum Auffangen des während des Versuches den Apparat durchfließenden

[1]) Vgl. Pfeiffer, Bewertung des Gases nach der Heizkraft. Journ. f. Gasbel. 1901, S. 409.

Wassers dient (besser als ein Meßzylinder) eine tarierte Flasche *F* von etwa 10 l Inhalt, in welche man beim Durchgang des Zeigers der Gasuhr durch die Nullstellung rasch den Ablaufschlauch *c* einführt. Um dies sicherer bewerkstelligen zu können, empfiehlt es sich, an den Schlauch *c* ein kleines Kniestück aus Glasrohr zu stecken, das man in

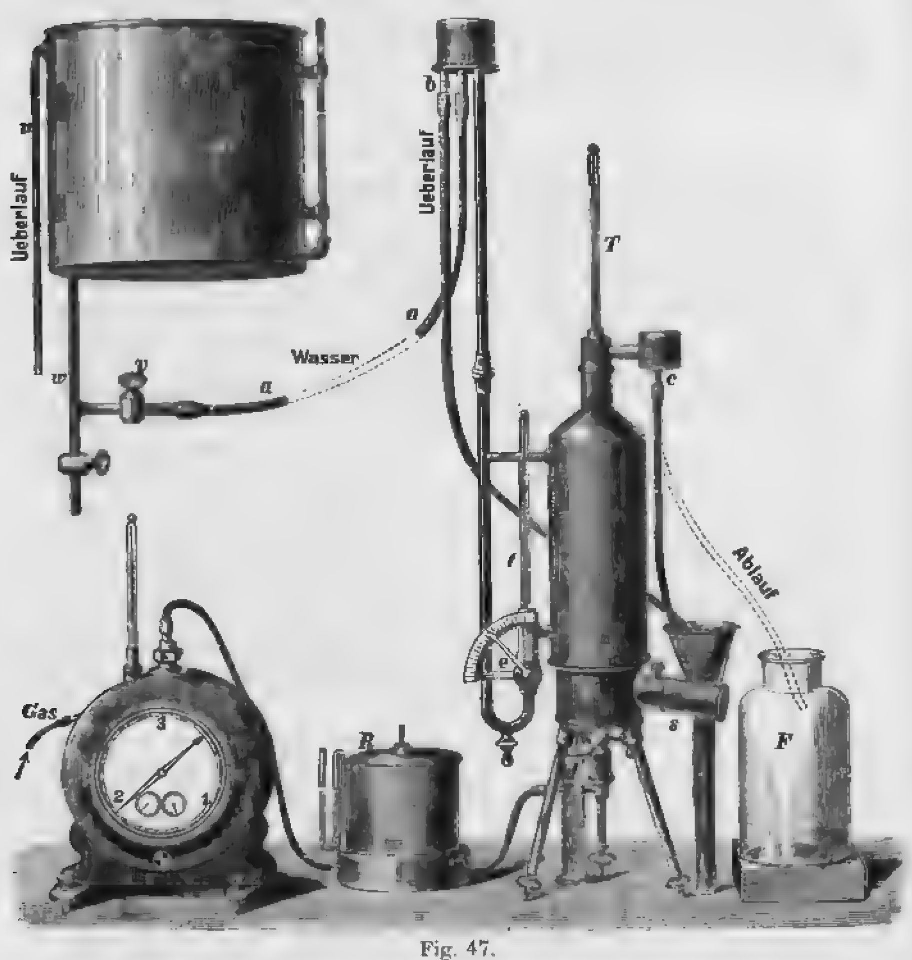


Fig. 47.

den Flaschenhals einhakt. Die Temperaturablesungen an *T* erfolgen einmal, besser zweimal bei jeder Umdrehung des Zeigers, diejenigen an *t* vor Beginn und nach Schluß des Versuches; außerdem sind Gastemperatur und Barometerstand aufzuzeichnen. Nach der fünften Umdrehung des Zeigers wird der Schlauch rasch wieder von der Flasche fortgezogen. Die Menge des aufgefangenen Wassers ist auf der Wage zu ermitteln. — Zum Auffangen des Verbrennungswassers im Meßzylinder *d* stellt man

diesen im Augenblick des zweiten Zeigerdurchganges unter den Ausflußstutzen und zieht ihn wieder beim sechsten Durchgang fort, so daß man das der gleichen Gasmenge, wie beim Hauptversuch, entsprechende Wasser erhält. — Bezeichnet man mit G Menge des verbrannten Gases in Liter, W Menge des gleichzeitig aufgefangenen Wassers in Gramm, T durchschnittlicher Unterschied der Temperaturen des zu- und abfließenden Wassers, aq Menge des aufgefangenen Verbrennungswassers, so beträgt der Heizwert von 1 cbm des Gases bei 0° C und 760 mm Barometerstand (Normalvolum), je nachdem man die mit den Verbrennungsprodukten unter Umständen verloren gehende latente Wärme des Wasserdampfes mit in Rechnung zieht oder nicht:

$$\text{Oberer Heizwert} = \frac{W \cdot T}{G} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{b} \text{ Kal.}$$

$$\text{Unterer Heizwert} = \frac{W \cdot T - 600\,aq}{G} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{b} \text{ Kal.}$$

Verf. bevorzugt aus naheliegenden Gründen die Berechnung des Heizwertes auf das technische Gasvolum (vgl. S. 252)[1]), also bei 15° C, 760 mm Barometerstand, feucht, und es ist dann der

$$\text{Obere Heizwert} = \frac{W \cdot T}{G} \cdot \frac{(273 + t)\,760}{288\,(b + 12{,}7 - e)} \text{ Kal.}$$

Für die durch den umständlichen Zahlenbruch dargestellten Werte, von 10—25° C und von 740—780 mm Barometerstand, hat Verfasser eine logarithmische vierstellige Korrektionstafel entworfen (Journ. f. Gasbel. 1907, S. 67), die übrigens gleichzeitig auch das Normalvolum zu berechnen gestattet, so daß sich die Heizwertberechnung im wesentlichen auf die Summierung von vier Zahlen (log W + log T + log Korrektur — log G) beschränkt.

Die für den unteren Heizwert erforderliche Bestimmung des Verbrennungswassers wird wegen der Kleinheit der Mengen ungenau. Nach des Verfassers Beobachtungen ist nun der entsprechende Wert, den man in einigen ausgedehnteren Versuchen (mit 50 bis 70 ccm Kondenswasser) festzustellen hat, für das betreffende Gas eine nahezu gleichbleibende Zahl im Vergleich zum oberen Heizwert. So wurde bei zahlreichen Untersuchungen der Unterschied vom oberen gegen den unteren Heizwert festgestellt: für Gas aus westfälischen oder englischen Kohlen gleichbleibend zu 11,1 Proz., für ölkarburiertes Wassergas im Mittel zu 8,6 Proz. — Man verzichtet also bei den üblichen Betriebsuntersuchungen einfach auf die Messung des Verbrennungswassers, bestimmt nur den oberen Heizwert und berechnet den unteren durch den prozentischen Abzug.

---

[1]) Anm.: Erfreulicherweise begegnet man der Berechnung auf technisches Gasvolum in der Literatur immer mehr. Jedenfalls darf aber die Reduktion unter keinen Umständen unterlassen werden, da lediglich durch verschiedene Zustandsverhältnisse von Druck und Temperatur Unterschiede von mehreren hundert Kalorien verursacht werden.

Als Beispiel einer Leuchtgasuntersuchung ergeben sich die folgenden Aufzeichnungen:

Verbrannte Gasmenge (5 Zeigerumdrehungen zu 3,06 l)	15,3 l
Erwärmtes Wasser	5310 g
Anfangstemperatur, gleichbleibend	13,8° C
Endtemperatur: 28,1 — 28,15 — 28,15 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1, Mittel	28,11° C
Unterschied	14,31° C
(Verbrennungswasser	14 ccm)
Temperatur des Gases (Versuchsraum)	22° C
Barometerstand	766 mm

Hieraus berechnet sich der obere Heizwert für das technische Gasvolum zu 5094 Kal. Der untere beträgt dann, bei einem Abzuge von 11,1 %, wie zuvor angenommen, 5094 — (5094 . 0,111) = 4529 Kal.

Nur bei sorgfältigster Handhabung erweist sich das Junkerssche Kalorimeter als der zuverlässige Apparat, als welcher er überall anerkannt wird. Insbesondere ist darauf zu achten, daß im Arbeitsraum Temperaturverhältnisse herrschen, wie es bei gasanalytischen Arbeiten erforderlich ist (vgl. S. 253). Auf alle Fälle bedarf es aber gelegentlicher Nachprüfung des Experimentiergasmessers, um die den Zeigerumdrehungen entsprechende wahre Literzahl in Rechnung setzen zu können (vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1901, S. 684). Verf. bedient sich dazu einer etwa 10 l fassenden Saugflasche, ähnlich wie nach S. 278, deren temperiertes Abflußwasser nach 2 oder 3 maligem Zeigerumgang gewogen wird[1]). —

Einfachere Apparate zur Heizwertbestimmung von Gasen sind von Graefe (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 713) sowie von Stoecker u. Rothenbach (Journ. f. Gasbel. 1908, S. 121) angegeben. Doch wird von Mayer u. Schmiedt (ebenda S. 1164) bezüglich des letztgenannten, der besonders für kleine Gasmengen bestimmt ist, die Zuverlässigkeit der Ergebnisse bemängelt.

Auch Strache (Journ. f. Gasbel. 1910, S. 217) beschreibt ein Kalorimeter für kleinste Gasmengen, die in einer Explosionspipette verbrannt werden. Nach den Ausweisen sind die Ergebnisse genau.

b) Die Berechnung des Heizwertes.

Die Berechnung des Heizwertes von Gasgemischen aus der Analyse durch Multiplikation der prozentisch bestimmten Einzelbestandteile mit deren Verbrennungswärmen liefert, wie Verfasser nachgewiesen hat (Journ. f. Gasbel. 1901, S. 684), durchaus zuverlässige Ergebnisse. Sie setzt natürlich zuverlässige Gasanalysen voraus und eignet sich daher auf alle Fälle für einfache Gasgemische, wie unkarburiertes Wassergas, Generatorgas, Halbwassergas (Kraftgas).

Für Leuchtgas ist die Heizwertberechnung nicht ohne weiteres möglich, wenn man die vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe C_nH_m nur ihrer Summe nach kennt und nicht nach ihrem Anteil an

---

[1]) Bezüglich der Nachprüfung des Junkersschen Kalorimeters vgl. auch Immenkötter, Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe. München 1905.

Äthylen und Benzoldampf, weil deren Verbrennungswärmen sehr hohe sind und erheblich auseinanderliegen. Für diesen Fall hat Verf. (l. c.) mit Erfolg den Weg betreten, daß er zur Heizwertberechnung noch das spezifische Gewicht des Gases zu Hilfe nahm. Nach den mitgeteilten Belegen stimmen die so berechneten Heizwerte mit den kalorimetrisch bestimmten recht gut überein. Bezüglich des Näheren muß auf die Originalschrift verwiesen werden [1]).

Verfasser hat jedoch diesen mühevollen Weg wieder aufgegeben, nachdem ihm der Nachweis gelungen ist, daß die nach seiner Methode erhaltenen Gasanalysen (vgl. S. 266), die auch den Benzoldampfgehalt berücksichtigen, direkte Berechnung des Heizwertes in zuverlässiger Weise gestatten. Bezeichnet man die prozentischen Anteile der Gasbestandteile mit ihren Symbolen, so sind die Heizwerte, bezogen auf technisches Volum (S. 252), und je nachdem man den oberen oder unteren Heizwert wünscht:

$$\text{o. H} \quad 28{,}53\,H + 28{,}25\,CO + 89{,}15\,CH_4 + 14{,}03\,C_2H_4 + 32{,}79\,C_6H_6$$
$$\text{u. H} \quad 23{,}96\,H + 28{,}25\,CO + 80{,}00\,CH_4 + 13{,}20\,C_2H_4 + 31{,}42\,C_6H_6$$

Beispielsweise gestaltet sich an der Hand der S. 271 mitgeteilten Gasanalyse die Heizwertberechnung wie folgt:

Analyse	Proz.	o. H	u. H
Wasserstoff	57,51	1641	1378
Kohlenoxyd	7,32	207	207
Methan	25,31	2256	2025
Äthylen	2,79	391	368
Benzoldampf	1,03	338	324
Kohlensäure	1,70	—	—
Sauerstoff	0,78	—	—
Stickstoff	3,56	—	—
	100	4814	4302

Durch das Junkerssche Kalorimeter wurde der obere Heizwert zu 4824 Kal. ermittelt, der untere, mit 11% Abzug (nach der Analyse 10,9 %), zu 4295 Kal.

Derartige Paralleluntersuchungen hat Verf. in großer Anzahl angestellt. Sie setzen aber ziemlich genaues Arbeiten voraus, wenn man auf Uebereinstimmung rechnen will. Ihr Wert zur Nachprüfung der Kalorimeterangaben ist nicht zu unterschätzen. Aus Analysen von Ölgas und Leuchtwassergas kann der Heizwert aus andernorts erwähnten Gründen (S. 272) nicht berechnet werden.

---

[1]) Die Angabe Beckers in Posts chem.-techn. Analyse, 1907, Bd. I, S. 250, daß man den Heizwert von Leuchtgas unter Einsetzen des Wertes 16 600 für schwere Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) berechnen könne, beruht auf einem Irrtum Sie ist die Frucht einer unverstandenen Entnahme aus meiner Abhandlung über diesen Gegenstand in der vorhergehenden Auflage vorliegenden Werkes, S. 645, wo ich den durchschnittlichen Heizwert der Homologe der Äthylenreihe (C_nH_{2n}) zu 16 600 berechnet habe. Dieser Literaturnachweis sei für den Gebrauch der Beckerschen Bearbeitung, wo er fehlt, hiermit nachgeholt.

F. Lichtmessung (Photometrie).

Wenn auch die Leuchtkraft des Gases an sich gegenüber dem Heizwert ihre ehemalige Bedeutung verloren hat (vgl. S. 314), so bedient man sich ihrer Bestimmung in den Gaswerken dennoch auch heute zur Überwachung der Gasbeschaffenheit. Außerdem sind in sehr vielen Städten die veralteten Bestimmungen noch in Kraft, nach welchen die Gasanstalt eine bestimmte minimale Leuchtkraft garantiert. Im übrigen hat die Leuchtkraftbestimmung ihren Wert beibehalten im Hinblick auf die Organe, mit Hilfe deren die Flammen entwickelt und in günstiger Weise zum Leuchten gebracht werden, da sie gestattet, die Glühkörper, Brennerkonstruktionen, Zylinder, Reflektoren usw. auf ihre Nutzwirkung zu prüfen.

Das Wesen der Lichtmessung beruht auf dem Vergleich zweier belichteten Flächen, von welchen die eine das Licht von der zu prüfenden Flamme, die andere dasjenige einer zum Vergleich dienenden Normalflamme empfängt. Da das Auge den Grad der Helligkeit verschieden stark beleuchteter Flächen nicht beurteilen kann, so verändert man am einfachsten die Entfernungen a und b der zu vergleichenden Lichtquellen A und B so, daß die beiden Flächen gleich hell erscheinen, wobei dann die Entfernungen den Maßstab für die Leuchtkraft abgeben, nach dem Gesetz: Die Lichtstärken verhalten sich wie die Quadrate der Entfernungen von den Lichtquellen; $A : B = a^2 : b^2$.

a) Lichteinheiten.

Im Laufe der Zeit sind verschiedene Normalflammen in Aufnahme gekommen. In Frankreich ist die mit Rüböl gespeiste Carcel - Lampe in Gebrauch, in Amerika und England eine Normalkerze. Die sehr verbreitete englische Walratkerze (London Standard Spermaceti Candle) ist gekennzeichnet durch einen stündlichen Verbrauch von 120 Grains (7,77 g) bei 44,5 mm Flammenhöhe. Eine deutsche Normalkerze, vom Verein der Gas- und Wasserfachmänner i. J. 1868 eingeführt, besteht aus Paraffin; ihre Flammenhöhe soll 50 mm betragen. Die Kerze besitzt einen Durchmesser von 2 cm; ihr Docht ist aus einer bestimmten Anzahl Fäden zusammengewirkt; ein geflochtener roter Faden soll die Kerze jederzeit als Normalkerze zu erkennen geben.

Amylacetatlampe. Zur allgemeinen Anwendung ist in Deutschland die Lichteinheit nach Hefner von Alteneck (Journ. f. Gasbel. 1884, 766) gekommen. Sie ist zu definieren als „die Leuchtkraft einer in ruhigstehender, reiner atmosphärischer Luft frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitt eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8,3 mm äußerem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem

Anzünden gemessen". Fig. 48 veranschaulicht die Ansicht der Lampe. Der in der Röhre steckende Docht, aus losen oder umsponnenen Baumwollfäden bestehend, soll die Röhre vollständig ausfüllen. Seine Bewegung zum Einstellen der Flamme erfolgt mittels gezahnter Rädchen und Getriebe. Als Flammenmesser dient ein gewöhnliches Visier oder besser ein von Krüß angegebener optischer Flammenmesser, welcher das verkleinerte umgekehrte (reelle) Bild der Flamme auf einer mit Skala versehenen Mattglasscheibe entwirft. Zur Kontrolle der Normalien wird der Lampe eine auf das Dochtröhrchen aufzusetzende Lehre beigegeben, welche noch bis zur Visierlinie verlängert sein kann, um auch die richtige Lage des Visiers nachzuprüfen. Als Brennmaterial dient reinstes Amylacetat, das von den Lieferanten der Lampe bezogen werden kann (S. Elster, Berlin, und A. Krüß, Hamburg).

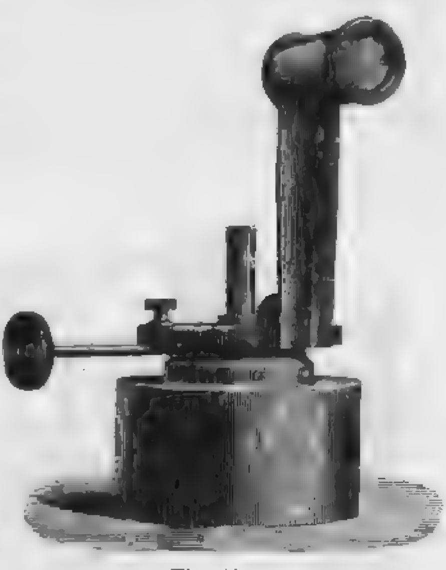


Fig. 48.

Nach den Ermittelungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verhält sich die Leuchtkraft der deutschen Vereins-Paraffinkerze (VK) zu derjenigen des Hefnerlichtes (HK) wie 1 : 1,2. Nach den von verschiedener Seite stammenden Ermittlungen bestehen die folgenden weiteren Beziehungen: 1 Hefnerkerze (HK) = 0,877 engl. Walratkerze = 0,826 deutsche Normalkerze = 0,09 Carcel.

b) Photometer.

Das eigentliche Meßinstrument, im wesentlichen bestehend in der gegenseitigen Anordnung von Normalflamme, Vergleichsflamme und zu beleuchtender Fläche, kann in verschiedener Form zur Ausführung kommen. Ein sehr einfaches, da ohne besondere Hilfsmittel zu erstellendes, für rohe Messungen jedoch brauchbares Photometer beruht auf dem Vergleich der von den beiden Lichtquellen auf eine weiße Fläche geworfenen Schatten eines Stabes (Rumfords Photometer). Aus den Entfernungen des Stabes zu den Lichtquellen bei gleich starken Schatten berechnet sich das Verhältnis der Lichtstärken.

Große Verbreitung hat das Photometer nach Bunsen erlangt, welches auf der Beleuchtung eines mit Fettfleck versehenen weißen Papiers beruht, das in gerader Linie zwischen den beiden Lichtquellen

verschoben wird, so daß es von beiden Seiten her Licht empfängt. Es gibt nun zwei Lagen, in welchen der Fettfleck zum Verschwinden kommt, indem die ungefettete Fläche so viel des von der einen Richtung herkommenden Lichtes reflektiert, als der Fettfleck selbst vom Licht aus der anderen Richtung hindurchläßt. Das Mittel der beiden Entfernungen entspricht der gleich starken Beleuchtung der beiden Seiten. — Gewöhnlich stellt man aber den Schirm direkt auf gleiche Beleuchtung ein, in welchem Falle sich der Fettfleck auf beiden Seiden gleich stark gegen die umgebende helle Papierfläche abhebt. Um nun beide Seiten mit einem Blicke übersehen zu können, dient ein im Winkel hinter der Papierscheibe angeordneter doppelter Spiegel, in welchem die beiderseitigen Bilder des Fettfleckes zusammengerückt erscheinen.



Fig. 49.

Ein Normal-Photometer, konstruiert nach dem Bunsenschen Prinzip von der Lichtmeßkommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, ist durch Fig. 49 veranschaulicht. Die Photometerbank ist 2,5 m lang und mit zwei Teilungen S_I und S_{II} (Fig. 50) versehen; rechts trägt sie in fester Stellung den Gasbrenner (Fixpunkt der Teilung), an welchem die Lichtmessung erfolgen soll, links eine Hefnerlampe, gleichfalls in fester Stellung. Der Photometerschirm (Kopf, Diaphragma mit Spiegelgehäuse) ist auf einem verschiebbaren



Fig. 50.

Wagen angeordnet; ein Zeiger unterhalb desselben weist auf die Skala S_{II}, der Photometerbank, welche die Lichtstärken direkt abzulesen gestattet. Diese Anordnung, bei welcher die beiden Lichtquellen festen Abstand haben, ist besonders für die Helligkeitsbestimmungen stärkerer Lichtquellen zu empfehlen.

Man kann aber auch Photometerschirm und Normalflamme in festen Abstand bringen, indem man die letztere auf den Schirmhalter

des Wagens stellt, den Schirm selbst auf den zweiten Halter am Wagen, so daß er also wieder zwischen die beiden Lichtquellen zu ruhen kommt. Für diese Anordnung hat dann die Skala S_I auf der Photometerbank Geltung.

Einen hohen Grad der Vervollkommnung hat das Photometer erhalten, indem das Diaphragma nach Bunsen ersetzt wurde durch den Photometerkopf nach Lummer und Brodhun (Fig. 51). Dieser besteht aus einem Gehäuse *h*, in welchem die völlig undurchsichtige, aber weiße Scheibe *p* von beiden Seiten her durch die zu vergleichenden Lichtquellen L_I, L_{II} (vgl. Fig. 52) beleuchtet wird. Das von der Scheibe reflektierte Licht wird nun auf einer Seite von dem Spiegel f,

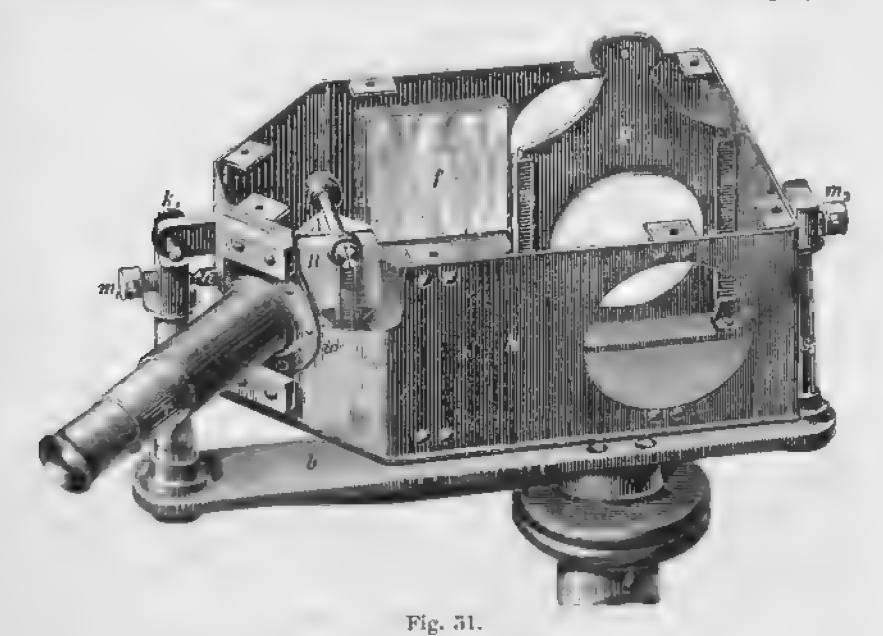


Fig. 51.

auf der anderen Seite von einem entsprechenden, *f* parallelen Spiegel (f_1) nach den Glasprismen *A* und *B* geworfen, deren eines (*A*) mit seiner bis auf einen kleinen Kreis kugelig geschliffenen Hypotenusenfläche gegen die völlig glatte Fläche des anderen (*B*) angepreßt ist. Bei dieser Anordnung beleuchtet nun die Lichtquelle L_{II} bzw. die rechte Seite des Schirmes *p* durch Reflexion des Spiegels f_1 die Ringfläche *o i* — *n w* des Prismas *B*, von wo aus das Licht weiter nach dem Auge des Beobachters bei *r* reflektiert wird. Es tritt, wenn nicht gleichzeitig Licht von L_I kommt, als helle Fläche mit mittlerer dunkler Kreisscheibe in die Erscheinung, indem das die Kreisfläche *i n* treffende Licht auch durch das Prisma *A* gradlinig hindurchgeht, als ob *B* und *A* ein einziger Glaskörper wären. — Kommt andererseits nur Licht von L_I, so kann solches nur durch den zwischen *i n* liegenden Kreis nach dem Auge des Be-

schauers gelangen, welcher also in diesem Falle eine helle Kreisfläche auf dunklem Grunde wahrnimmt. Bei gleich starker Beleuchtung von beiden Seiten verschwindet der Unterschied, das Auge erblickt eine einzige, gleichmäßig beleuchtete Fläche. Auf diese hat man demnach beim Photometrieren einzustellen. — Es ist leicht einzusehen, daß infolge geringer Verschiedenartigkeit der beiden Flächen der Scheibe p, verschieden reflektierender Wirkung der Spiegel f sowie durch ungleiche Lichtdurchlässigkeit bzw. Reflexionswirkung der Prismen A und B eine absolute Gleichseitigkeit des Photometerkopfes nicht zu erwarten ist. Um jedoch etwaige Verschiedenheiten ausmerzen zu können, ist der

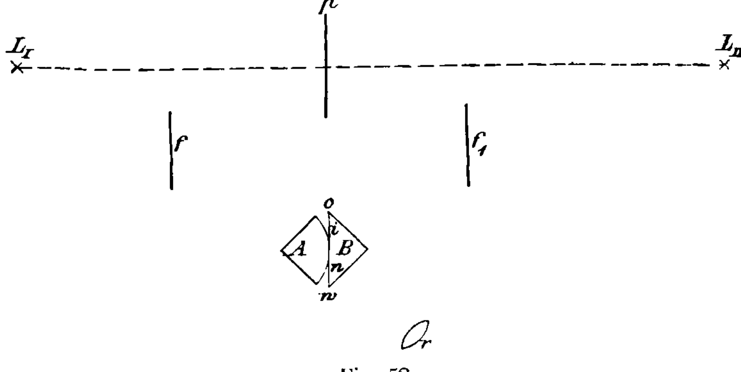


Fig. 52.

Apparat auf der Trägersäule s um eine vertikale Achse drehbar angeordnet, wodurch ermöglicht wird, die Beobachtung nach Drehung des Photometerkopfes um 180° zu kontrollieren. Die beiden Stellungen des Apparates werden durch Anschlag der Schraube k_1 an die Säulen m_1 bzw. m_2 gesichert. Aus dem Mittel der beiden Ablesungen ergibt sich der richtige Wert für die Leuchtkraft.[1])

Flimmerphotometer. Der Farbenunterschied der zu prüfenden Lichtquelle gegenüber der Normalflamme, z. B. zwischen Auerlicht und der Hefnerflamme, erschwert die Lichtmessung ungemein. Jedoch kommt man über diese Schwierigkeit schon durch häufige Übung hinweg. — Ganz unabhängig hiervon machen die Konstruktionen des sog. Flimmerphotometers, um welche sich besonders Krüß verdient gemacht hat (Journ. f. Gasbel. 1904, S. 129, und Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1905, S. 98). Das photometrische Prinzip beruht darauf, daß man eine Vergleichsfläche (Schirm) in verhältnismäßig langsamem Wechsel durch die eine und die andere Lichtquelle beleuchten läßt. Mechanisch wird dies durch eine Drehvorrichtung am Schirm bewerkstelligt. Bei ungleich starker Beleuchtung hat das Auge den Eindruck des Flimmerns; es verschwindet bei gleich starker Be-

[1]) Über den Bechsteinschen Photometerkopf vergl. Bertelsmann, Die Betriebsführung von Gaswerken, S. 129.

leuchtung, unabhängig von der Farbe des Lichts, die bei dem stetigen Wechsel eine einheitliche wird (Farbenkreisel). — Es bestehen noch grundsätzliche Bedenken, welche die allgemeine Einführung dieses Photometers bisher verhindert haben.

c) Allgemeine Versuchsbedingung.

Die Bestimmung der Leuchtkraft des Gases oder von Brennern erfordert nun die folgende weitere Versuchsanordnung. Der Versuchsraum soll womöglich matt schwarz gestrichen sein, ferner muß er sich verdunkeln lassen, jedoch leicht gelüftet werden können, da bei steigendem Kohlensäuregehalt des meist kleinen Raumes die Helligkeit der Flamme abnimmt. Um reflektiertes Licht fernzuhalten, empfiehlt sich die Anwendung von Blenden. — Handelt es sich bloß um Feststellung der Leuchtkraft des Gases, so hat zu dem Versuch stets der gleiche Gasbrenner zu dienen, dessen Art nach günstigstem Stundenverbrauch und Beschaffenheit unter Umständen besonders zu vereinbaren ist. Eine allgemein gültige Form hierüber besteht merkwürdigerweise noch nicht. Die eine Gasanstalt oder Stadt ermittelt die Leuchtkraft ihres Gases beim Brennen in offener Flamme entweder bei 142 oder 150 l stündlichem Gasverbrauch, die andere benutzt den Argandbrenner mit beiläufig 120 l Verbrauch. Als Versuch eines einheitlichen Brenners ist der Elstersche Normal-Argand (mit Glaszylinder von 210 mm Höhe von Schott u. Gen. in Jena) anzusprechen; dieser ist für 150 l Stundenverbrauch berechnet.

In jedem Falle muß das Gas mittels einer Experimentiergasuhr (nach Elster) gemessen werden; eine solche gestattet Ablesung des Stundenverbrauchs bei 1 Minute dauernder Beobachtnug. Mittels Mikrometerhahns kann nach mehrfachem Probieren der Gasverbrauch bis auf 1 l genau eingestellt werden. Sehr zu empfehlen ist die Einschaltung eines Gasdruckreglers (Experimentier-Regulator nach Elster), welcher indessen nur kleinere Druckschwankungen ausgleicht, eine Kontrolle des Gasdurchgangs nach längerer Unterbrechung des Versuches jedoch nicht ersparen kann.

Wo es auf rasche Einstellung und gleichzeitige Überwachung des Gasdurchgangs ankommt, empfiehlt sich der statische Augenblicksgasmesser (Compteur de poche) von Giroud[1]). Seine Anzeigen beziehen sich nur auf gewöhnliches Destillationsgas; für andere Gase bzw. für Luft müssen sie neu justiert werden. Jedenfalls bietet der Apparat in dauernder Verbindung mit der Gasuhr große Annehmlichkeit.

Wenn die Normalflamme längere Zeit gebrannt hat, ohne ihre Höhe weiter zu ändern (bei der Hefnerlampe ist die Stetigkeit schon nach 10 Minuten erreicht), und wenn auch in der nämlichen Zeit die

---

[1]) Vgl. die Abb. S. 332. Bezugsquellen s. Journ. f. Gasbel. 1903, S. 200, 260, 280. — Der auf gleicher Grundlage beruhende Rotamesser (Journ. f. Gasbel. 1910 S. 351) verdient nach einer Prüfung durch den Verfasser keinen Vorzug.

Gaslampe durch gleichmäßige Erwärmung ihrer Teile, insbesondere auch des Zylinders, ihr photometrisches Gleichgewicht erreicht hat, so kann zur Lichtmessung geschritten werden. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man den Photometerwagen behufs mehrerer Einstellungen abwechselnd von links und rechts nach dem neutralen Punkte führt; aus den Ablesungen ist dann das Mittel zu nehmen.

Will man die Anzeige der Photometerbank durch direkte Messung bestätigen, so sind die Entfernungen der beiden Lichtquellen bis zum Photometerschirm mittels des Maßstabes auszumessen und die Längen zu quadratieren; die Lichtstärken verhalten sich dann (nach S. 320) wie die Quadrate der zugehörigen Entfernungen [1]).

d) Leuchtkraft von Gasglühlicht [2]).

Wegen der erheblichen Lichtstärken (bis 100 HK) bedarf es entweder einer besonders langen Photometerbank (von Jul. Pintsch, Berlin-Fürstenwalde), oder man bedient sich besser einer Zwischenlichtquelle, deren absolute Leuchtkraft gegenüber der Amylacetatlampe durch einen Vorversuch festzustellen ist. Als Vergleichslicht dient die Flamme eines genau regulierten Liliputglühbrenners oder eine kleine elektrische Glühlampe, welche von einer Akkumulatorenbatterie unter Regulierung des Stromes durch einen Vorschaltwiderstand gespeist wird. — Eine besondere Photometerbank für gewöhnliches und intensives Gasglühlicht nach Carpenter und Helps ist beschrieben im Journ. f. Gasbel. 1903, S. 1031.

Über den Farbunterschied des Auerlichts gegenüber den Vergleichslichtquellen und die hierdurch verursachten Schwierigkeiten beim Photometrieren vgl. unter „Flimmerphotometer", S. 324.

Beim Photometrieren von Glühkörpern ist zu beachten, daß die Größe der Lichtstrahlung nach verschiedenen Richtungen selbst in ein und derselben wagerechten Ebene verschieden ist. Es erwächst hieraus die Notwendigkeit, den Brenner um seine Vertikalachse zu drehen, um so die Leuchtkraft von verschiedenen (etwa 4) Seiten zu bestimmen und ein Mittel ziehen zu können. Eine praktische Vorrichtung zu diesem Zweck hat Krüß angegeben (Journ. f. Gasbel. 1901. S. 698).

Der Gasverbrauch bei gewöhnlichen Glühlichtbrennern soll 110 bis 130 l betragen, der Druck 35—40 mm. (Vgl. Vorschriften der Lichtmeß-Kommission, Fußnote 1.) — Wenn die Leuchtwirkung von Glühkörpern festgestellt werden soll, so ist darauf zu achten, daß stets derselbe Brenner in Benutzung kommt, auf welchen die Glühkörper aufgehängt werden.

---

[1]) Vgl. auch „Vorschriften für das Photometrieren von Leuchtgas; zusammengestellt von der Lichtmeß-Kommission des deutschen Vereines von Gas- und Wasserfachmännern". Neue Ausgabe 1904. München.

[2]) Vgl. auch Abschnitt G, b, S. 331.

Umgekehrt wird man sich zum Vergleich der Leistung von Brennerkonstruktionen stets desselben Glühstrumpfes zu bedienen haben, der sich mit einiger Vorsicht wiederholt umhängen läßt [1]).

e) Leuchtkraft von Starklicht (Millennium-, Selaslicht usw.).

Über deren Bestimmung macht Krüß (Journ. f. Gasbel. 1906, S. 109) wertvolle Angaben. Sie gestaltet sich bei Helligkeiten von beispielsweise 2000 HK mittels der gewöhnlichen Photometerbank und selbst unter Benutzung der Hefnerlampe sehr einfach, wenn man die zu messende Lichtquelle in einer Entfernung von 10—15 m aufstellt, also außerhalb des eigentlichen Photometerraums, so daß das Licht nur durch eine Öffnung in der Wand auf den Photometerschirm fällt.

Auch läßt sich das gewöhnliche Photometer mit dem Schirm nach Lummer-Brodhun verwenden, wenn man Rauchgläser von bekannten Absorptionskonstanten einschaltet. Krüß verwendet deren drei, von welchen jedes genau 0,2 des auffallenden Lichts hindurchläßt, so daß also die abgelesenen Photometerangaben mit 5,25 oder 125 zu multiplizieren sind, um die wahre Leuchtkraft zu erfahren. Über andere Mittel der Lichtschwächung zur Messung starker Lichtquellen vgl. Krüß, l. c.

f) Messung unter verschiedenem Winkel.

Bei den gewöhnlichen Gasbeleuchtungskörpern wird in der Regel nur die horizontale Leuchtkraft gemessen, die auch in unserer Bearbeitung vorerst nur gemeint war. Unter manchen Umständen, so bei Starklicht auf Hochmasten und insbesondere bei Hängeglühlicht, wo das Licht hauptsächlich nach unten wirken soll, tritt das Bedürfnis hervor, die Leuchtkraft unter verschiedenen Winkeln zur Horizontalen zu messen.

Die Winkelphotometer erreichen den erwähnten Zweck durch Spiegelvorrichtungen, welche die unter verschiedenen Richtungen kommenden Strahlen, deren Winkelneigung gleichzeitig gemessen wird, in horizontaler Richtung auf den Schirm eines gewöhnlichen Photometers weiter werfen, so daß sich die Lichtmessung selbst in nichts von einer gewöhnlichen unterscheidet. Bezüglich der sehr verschiedenartigen konstruktiven Ausbildung dieser Apparate ist auf die Literatur zu verweisen [2]).

Die Größe der gesammten Lichtausstrahlung wird durch die Polarkurve dargestellt wie folgt. Man bestimmt die Leuchtkraft

---

[1]) Verfasser stellte zwischen zwei gebräuchlichen Brennersorten unter Benutzung des nämlichen Strumpfes und bei gleichem Gasverbrauch (120 l) die folgenden Unterschiede fest: Brenner A: 108,5 HK.; Brenner B: 83,0 HK.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1908, S. 543: insbesondere ebenda 1895, S. 514; 1896, S. 765; 1898, S. 253; 256, 1907, S. 1017; 1901, S. 650; ferner: Liebenthal, „Praktische Photometrie", 1907; ferner: Bertelsmann, „die Betriebsführung von Gaswerken," 1910, S 251.

des Versuchskörpers unter verschiedenem Winkel, beispielsweise von 10° zu 10° fortschreitend, in einer senkrecht durch den Lichtpunkt gelegten Ebene. Nun konstruiert man einen Kreis mit 36 Radien, die also Winkel von je 10° einschließen. Auf diesen Radien trägt man vom Kreismittelpunkt aus die für jeden Winkel bestimmte Leuchtkraft in beliebigem Maßstab, z. B. nach Millimeter auf und verbindet die so gewonnenen Schnittpunkte zur Polarkurve, welche die räumliche Lichtverteilung zur Anschauung bringt.

Über die Berechnung der mittleren sphärischen und der mittleren hemisphärischen Lichtstärke aus der Polarkurve auf planimetrischem Weg vgl. Schaar Kalender f. Gas- und Wasserfach, 1909, II, S. 94.

g) Flächenhelligkeit.

Zur Bestimmung der Helligkeit beleuchteter Flächen dient in vorzüglichster Weise das Photometer von L. Weber, Fig. 53, dessen

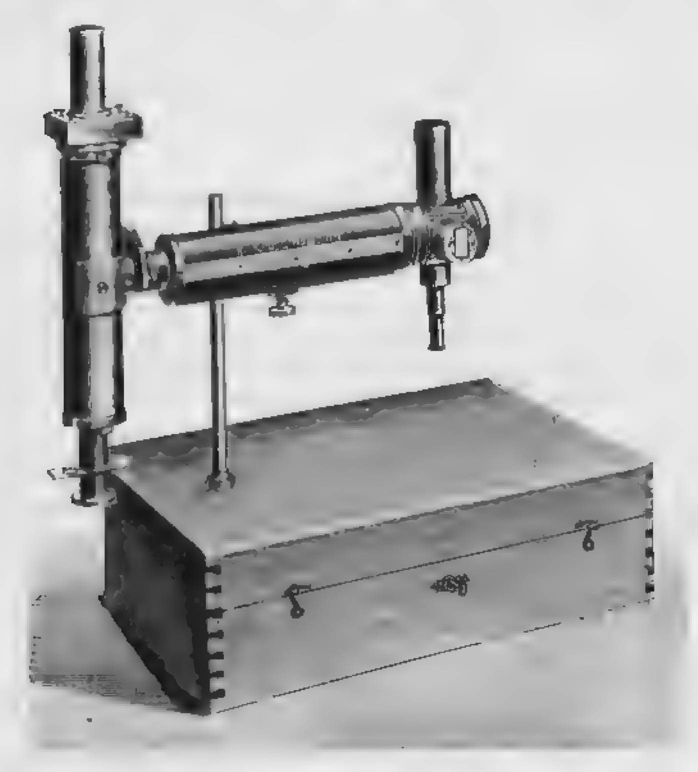


Fig. 53.

Prinzip an der schematischen Zeichnung Fig. 54 erläutert werden soll. An dem horizontalen, am Stativ befestigten Rohre A ist das Rohr B drehbar angeordnet, durch welches vom Okular O aus die zu prüfende

Fläche betrachtet werden kann. Der Lichtstrahl geht dabei durch das Lummer-Brodhunsche Doppelprisma P (vgl. auch S. 323). Gleichzeitig erblickt der Beschauer infolge totaler Reflexion am Prisma P auch das Licht der Benzinkerze L, deren Leuchtkraft durch besonderen Versuch zu ermitteln und konstant zu erhalten ist, indem man die Flammenhöhe nach einem am Tubus F angebrachten Flammenmesser mit Mattglasskala regelt. Dieses Licht beleuchtet die Milchglasplatte S, welche im Rohre A durch ein Getriebe verschiebbar ist, unter Anzeige der Entfernung vom Licht an einer Millimeterteilung. Man hat es also leicht in der Hand, durch Verschiebung der Milchglasplatte gleiche Helligkeit im ganzen Gesichtsfeld herzustellen, und weiß dann, daß die Helligkeit der zu prüfenden Fläche der bekannten Helligkeit der Milchglasplatte gleich ist. Bei der Lichtmessung stark beleuchteter Flächen bedarf es der Abblendung, zu welchem Ende vor die Objektivöffnung des Rohres B Milchglasplatten M von verschiedener Durchsichtigkeit, aber bekannten Lichtabsorptionskonstanten (C) eingeschaltet werden. — Sollte die vorgeschriebene Flammenhöhe der Vergleichskerze (2 cm) im Augenblick der Einstellung nicht ganz genau innegehalten sein, so ist eine Korrektion λ in Rechnung zu setzen, welche für je 1 mm Abweichung dem Wert von 1 Proz. entspricht.

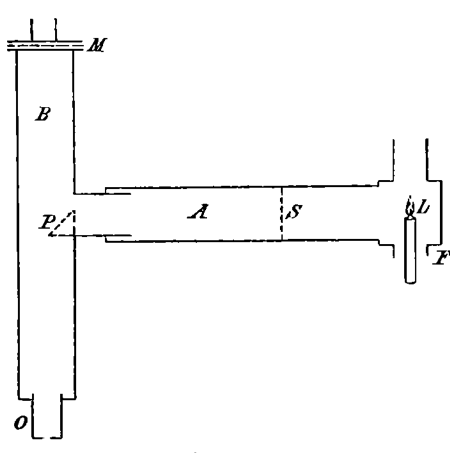


Fig. 54.

Bei Ausführung des Versuches ist darauf zu achten, daß das Beobachtungsrohr B womöglich senkrecht gegen die zu prüfende Fläche gerichtet wird, und daß der Apparat selbst keinen Schatten wirft. Wenn die Lichtwirkung z. B. einer Straßenlaterne geprüft werden soll, so setzt man eine weiße Fläche, etwa einen Bogen Zeichenpapier, dem Lichte aus und mißt nun deren Helligkeit.

Das Ergebnis der Beobachtung wird in der Regel in Meterkerzen ausgedrückt, d. i. die Helligkeit, welche eine Fläche durch die Beleuchtung von der Lichteinheit aus 1 m Entfernung erhält.

Hat man z. B. nach erzielter Helligkeitsgleichheit an der Skala r mm abgelesen bei gleichzeitiger Abblendung der Fläche durch Milchglasplatten von der Absorptionskonstanten C, so beträgt die Helligkeit in Meterkerzen $H = C \frac{\lambda}{r^2} 10\,000$.

Da der Apparat vorzüglich zur Helligkeitsbestimmung in Straßen, Plätzen usw. dient, so ist er für den bequemen Transport in einem

Kasten untergebracht, auf welchem er auch mit seiner Stativstange aufgeschraubt werden kann.

Einfachere Apparate zur Bestimmung der Flächenhelligkeit nach Wingen beschreibt Krüß im Journ. f. Gasbel. 1902, S. 738.

G. Gasglühlicht (Glühstrümpfe).

a) Thoriumnitrat.

Bei der Herstellung von Glühstrümpfen, die vom Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1903, S. 465) erstmalig im Selbstbetrieb einer Gasanstalt aufgenommen wurde, empfiehlt sich die analytische Kontrolle des angelieferten, sehr teuren Thoriumnitrats nach folgenden Gesichtspunkten. Da dem Handelspräparat ungefähr die Formel $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,aq$ entspricht, so sind 47,85 Proz. Thoriumoxyd (ThO_2) zu erwarten. In der Tat fand Verf. diesen Gehalt in allen Proben erreicht und meist überschritten, so daß man mit diesen Mindestwert rechnen kann. Schwefelsäure sollte womöglich abwesend sein, da nur das Nitrat stark blähendes Oxyd beim Abbrennen des Strumpfes liefert. Man begegnet aber selbst in Präparaten anerkannter Firmen bis zu 2,5 Proz. Schwefelsäure. Eisen darf höchstens in Spuren vorhanden sein; diese schaden aber nichts, da sie sich beim Brennen des Strumpfes verflüchtigen. Chlor soll fehlen, da es als Indikator für die höchst schädlichen Alkalien gelten kann. Auch Aluminium, Yttererde und Cer dürfen nicht zugegen sein; letzteres darum nicht, weil es die Bemessung des erforderlichen Zusatzes im „Auergemisch" erschwert. — Verfasser untersucht daher das Thoriumnitrat wie folgt: 70 g werden in Wasser aufgelöst und nach Filtration zu 200 ccm aufgefüllt. Davon dienen im allgemeinen je 10 ccm = 3,5 g Nitrat zur Einzeluntersuchung.

Thoriumoxyd. 10 ccm der Lösung werden zu 100 ccm verdünnt, davon 10 ccm = 0,35 g Nitrat im Platintiegel eingedampft und sodann erst auf einer Asbestscheibe langsam, dann über direktem Feuer ausgeglüht. Bei dieser Behandlung wird das starke Blähen des Oxyds vermieden zugunsten des leichteren Ausglühens; der Rückstand besteht aus reinem ThO_2 und wird als solches gewogen.

Schwefelsäure. 20 ccm Lösung werden mit Wasser verdünnt, das Thorium mit Oxalsäure bei geringstem Überschuß ausgefällt, das Ganze zu 300 ccm aufgefüllt. Man filtriert ohne Waschung und fällt aus 150 ccm (= 3,5 g Nitrat) die Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus[1]).

Chlor. Prüfung erfolgt mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung.

Aluminium. Man versetzt mit 10 proz. Kalilauge im Überschuß, filtriert von den niedergeschlagenen Edelerden ab und fügt Ammoniumchlorid-Lösung hinzu. Trübung weist auf Aluminium.

[1]) Ohne vorherige Abscheidung des Thoriums erhält man schwankende und meist zu hohe Werte für Schwefelsäure.

Eisen. Zur kolorimetrischen Bestimmung verdünnt man 10 ccm Lösung in einem geeigneten Zylinder von 100 ccm Nutzinhalt [1]), fügt 2 ccm Salzsäure, 2 ccm Rhodankaliumlösung (1 : 10) und Wasser bis zur Marke hinzu. Zum Vergleich der entstandenen Rhodaneisenfärbung füllt man einen zweiten Kolorimeterzylinder mit den gleichen Reagensmengen und unter Umschütteln 1 ccm einer Eisenlösung, entsprechend 0,1 mg Fe_2O_3. Man stellt durch Abgießen der stärker gefärbten Flüssigkeit auf Farbgleichheit ein. — Angenommen, die Flüssigkeitssäule im Vergleichszylinder sei (bis zur Marke) 18 cm hoch gewesen, und man habe bis auf 7,5 ccm abgießen müssen, um den nämlichen Farbton zu erhalten wie in der zu prüfenden Flüssigkeit. Dann enthält diese $0{,}1 \cdot \frac{7{,}5}{18} = 0{,}0417$ mg Fe_2O_3 in 3,5 g Probe, oder in 100 g Thoriumnitrat 1,19 mg Fe_2O_3.

Cer. Die in einem Kolorimeterrohr mit Wasser verdünnte und mit ½ ccm reinem, starken Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol von Merck) versetzte Lösung läßt auf Zusatz von Ammoniak alles Thorium fallen. Dabei wird die kleinste Spur Cer (als Dioxyd, CeO_2) durch orangerote Färbung angezeigt.

In sehr stark verdünnter Lösung, mit nur 0,04 g Thoriumnitrat, kann man den Cergehalt kolorimetrisch bestimmen nach vorhergehendem Zusatz von Citronensäure, welche den Niederschlag der Erden verhindert und die Gelbfärbung klar in die Erscheinung rückt. (Näheres s. Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 300.)

Didym, Lanthan sind in Alkalicarbonaten unlöslich, während Cer etwas, Yttrium und Zirkon schwer, Thorium leicht löslich sind. Hat man daher die Abwesenheit von Cer nachgewiesen, so prüft man durch Vermischen von 10 ccm Lösung mit 20 ccm konz. Sodalösung auf Didym und Lanthan. Die anfangs ausgefällten Carbonate der anderen Erden müssen sich nach einiger Zeit wieder vollkommen auflösen.

Yttrium, Zirkon. Ein mit der Lösung getränkter und ordnungsgemäß abgebrannter Glühstrumpf aus reinem Wollgewebe darf auf einem gewöhnlichen Auerbrenner, ohne Zylinder, nur rein himmelblau und schwach leuchtend brennen. Weißeres und helleres Licht weist auf Cer, rötliches oder gelbliches auf die übrigen begleitenden Leuchterden. Sofern ihre Abwesenheit nicht anderweitig nachgewiesen, ist auf Yttrium und Zirkon zu schließen.[2])

Alkalien zeigen sich bei mehrstündigem Brennen des vorerwähnten Probestrumpfes durch sog. Taillenbildung sicher an.

b) Fertige Glühkörper.

Die Güte des Glühstrumpfes hängt ab von Material und Webart des Rohstrumpfes (Wolle, Ramie. Nitrocellulose) sowie von Reinheit

---

[1]) Zu beziehen von H. Hörold, Glasbläser, Magdeburg.

[2]) R. Böhm, „Die Fabrikation der Glühkörper". 1910 S. 28, bezeichnet das Licht des reinen Thoriumstrumpfes merkwürdiger Weise als „ganz charakteristisch rötlich". Das kann nach des Verfassers Beobachtung nur bei zu schwacher Tränkung des Strumpfes oder bei zu starkem Gasdruck der Fall sein.

und Zusammensetzung des Auergemisches (Thor und Cer). Eine chemische Untersuchung der Strümpfe erweist sich von geringem Wert, weil die Eigenschaften beim Brennen schon durch äußerst geringe Verunreinigungen in ganz erheblichem Grade beeinflußt werden. (Vgl. unter a.)

Unter Umständen kann es erwünscht sein, die Gesamtmenge der Leuchterden (Thor + Cer) zu erfahren. Unabgebrannte Strümpfe (1 oder 2 Stück) werden mit heißem Wasser ausgelaugt, der Auszug filtriert, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wird im Platintiegel geglüht, das Oxyd gewogen.

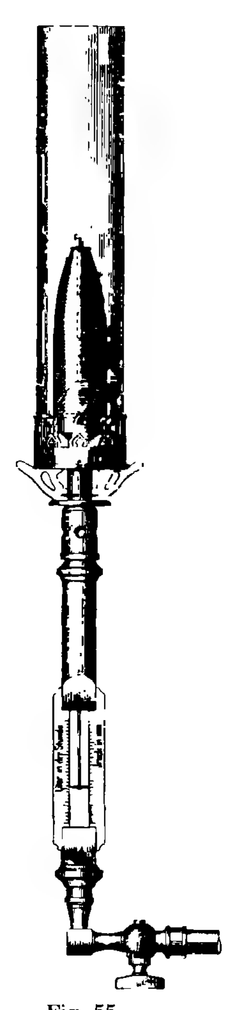


Fig. 55.

Abgebrannte (transportable) Strümpfe müssen erst mit der dreifachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure im Sandbad aufgeschlossen werden. Der äußerlich nicht veränderte Brei wird in die 20 fache Menge Wasser gegossen, woselbst sich die Sulfate in der Kälte nach 1 tägigem Stehen auflösen. Die weitere Behandlung erfolgt nach Abstumpfen des großen Säureüberschusses mit Ammoniak, wie zuvor beschrieben.

Für die praktische Prüfung von Glühstrümpfen kommen hauptsächlich die folgenden Eigenschaften in Frage.

Leuchtkraft. Näheres über die Leuchtkraftbestimmung von Glühkörpern s. S. 326.

Die Formbeständigkeit (Schwinden beim Brennen) hängt in erheblichem Grade ab a) von der Art des Gewebes; b) vom Alkaligehalt (s. oben); c) von der Gesamtmenge der Leuchterden (mit deren Menge wächst die Beständigkeit); d) von der Härtung des Strumpfes mit Preßgas. — Die Formbeständigkeit beeinflußt ihrerseits wieder die Leuchtkraft. Durch das Schwinden der feinfasrigen Oxydfäden sowohl wie auch durch die grobsinnige Formveränderung des Strumpfes (sog. Taillenbildung) nimmt die Leuchtkraft ab.

Zur Erkennung der Formbeständigkeit dient der Dauerversuch, der mit Lichtmessung verbunden werden kann. Aber auch ohne solche zeigt ein Glühstrumpf schon meist nach 1 bis 5 stündigem Brennen alle seine Eigenschaften nach der Richtung der Formbeständigkeit. Der Versuch macht nur nötig, den erforderlichen Gasverbrauch (etwa 115 l in der Stunde) einzuhalten, wozu sich der in Fig. 55 in Verbindung mit dem Brenner abgebildete Augenblicksgasmesser (vgl. S. 325) vorzüglich eignet.

Die **Festigkeit** gegen mechanische Einflüsse wird wieder in hohem Grade beeinflußt durch a) Material und Webart des Rohgewebes, b) Stärke der Imprägnierung. — Einen Apparat zur Prüfung der Festigkeit abgebrannter Glühkörper mittels Rüttelbewegung hat Drehschmidt [1]) angegeben. Nach einem von Vautier eingeschlagenen Weg wird die Festigkeit nach Maßgabe des Luftdruckes bestimmt, den der Glühkörper unter der Spannung eines allmählich aufgeblasenen Gummisäckchens aushält, über welches er gestülpt wurde (Journ. f. Gasbel. 1904, S. 365).

H. Gasreinigung.

1. Frische Masse.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs aus dem Rohgas, dessen Gehalt etwa 1 Proz. beträgt, dient auf dem Kontinent als sogenannte Reinigungsmasse ganz allgemein natürliches oder künstliches Eisenoxydhydrat, gelegentlich auch Braunsteinabgänge. Die Masse wird nicht selten mit Sägemehl vermengt, um in den Reinigerkästen dem Gas keinen zu großen Widerstand entgegenzusetzen. Durch Auslüften der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Masse in Gegenwart von Wasser regeneriert sich Oxydhydrat unter Abscheidung von Schwefel, und es hängt nun der Wert einer Masse für den Reinigungsbetrieb davon ab, wie oft sie regeneriert werden kann, und wieviel Schwefel im ganzen sie aufzunehmen vermag, bevor sie praktisch unbrauchbar wird. Der Eisenoxydgehalt einer Masse ist keineswegs ausschlaggebend in dieser Frage; einmal, weil nur hydratisiertes Oxyd die gewünschte Wirkung hat, dessen Menge sich analytisch nicht einmal feststellen läßt, wenn organische Substanz zugegen ist, wie gewöhnlich: sodann, weil die physikalische Beschaffenheit der Masse — deren Lockerungsgrad — von bedeutendem Einfluß auf die Absorptionsfähigkeit ist; endlich die Reaktion. Saure Massen, wie gewisse Rasenerze, beginnen erst dann „anzugreifen", wenn sie durch Ammoniak aus dem Rohgas alkalisch geworden sind. In gewissen Fällen mag jedoch die chemische Analyse schätzbare Anhaltspunkte über den zu prüfenden Wert von Reinigungsmasse bieten; so z. B., wenn es sich um den Vergleich handelt von gleichartigen Materialien entweder des nämlichen Fundorts oder der nämlichen Art der künstlichen Herstellung, insbesondere, da die Eisenoxydgehalte innerhalb der sehr weiten Grenzen von 40—80 Proz. schwanken können (Bunte, Journ. f. Gasbel. 1887, S. 1064). Für alle anderen Fälle — und in zuverlässigster Weise auch für diesen einen — läßt sich der Wirkungswert der Masse nur durch besondere, dem praktischen Betrieb möglichst angepaßte Versuche ermitteln, indem man nämlich feststellt, wieviel Schwefelwasserstoff die Probe, wenigstens

[1]) Bezugsquelle: Magnus Saß, Berlin N, Brunnenstraße 33.

bei der erstmaligen Sättigung, zu absorbieren vermag. Bei den Laboratoriumsversuchen ist es jedoch nicht angängig, die Massen im ursprünglichen Zustand zu verwenden. Vielmehr empfiehlt sich ihre Zerkleinerung auf 5 mm Maschenweite ohne vorhergehende Trocknung.

a) Raumgewicht.

Man wiegt die Masse in einem geeigneten Gefäß von bekanntem Inhalt aus.

b) Feuchtigkeit.

10 g Masse werden bei 110° C zwei Stunden getrocknet.

c) Schwefelwasserstoffabsorption.

Zur vergleichsweisen Wertbestimmung verschiedener Massen behandelt man die Proben mit Schwefelwasserstoff bzw. Rohgas und bestimmt dann den ausgeschiedenen Schwefel, etwa nach mehrmaliger Regeneration.

1. Zur Schwefelung der Masse mit Rohgas setzt Knublauch (Journ. f. Gasbel. 1882, S. 806) die zu prüfenden Materialien, darunter jedenfalls eine bekannte, als „Normale" zu behandelnde Masse, in parallel geschalteten Röhren dem Gasstrom (Betriebsrohr vor der Reinigung) aus bis zur vollständigen Sättigung (nach 3 bis 4 Tagen) und untersucht dann die Proben auf Feuchtigkeit und Schwefelgehalt, um die Befunde mit denjenigen der Normalmasse vergleichen zu können.

Die Mängel dieser Methode sind ersichtlich. Der Vorzug, daß sie sich dem großen Betrieb anlehnt, wird wieder zunichte durch die wechselnde Beschaffenheit des Rohgases, das insbesondere durch seine Teerausscheidungen, die vor dem Reiniger noch lästig werden, der Schwefelwasserstoffabsorption bald früher, bald später ein Ende setzt. Daher die Notwendigkeit, eine Vergleichsmasse stets mit zu untersuchen. Bei der starken Verschmierung durch Teer kommt die Masse in der ungünstigsten Weise zur Untersuchung, so daß ihr absoluter Wirkungswert bei mehrfacher Regeneration doch nicht zur Anschauung gelangt. Endlich ist es ein ungünstiger Umstand, daß die Untersuchung äußerst langwierig und nur in der Gasanstalt möglich ist.

2. Schwefelung der Masse mit reinem Schwefelwasserstoffgas führt rascher zum Ziel und liefert für die vergleichende Bewertung verschiedener Proben einwandsfreiere Zahlen. Drehschmidt[1]) entwickelt den Schwefelwasserstoff aus dem Kippschen Apparat und befreit ihn zunächst von Sauerstoff, um unerwünschte teilweise Regeneration der Masse während des Versuches zu verhüten, indem er ihn durch eine mit Eisenoxydhydrat beschickte U-Röhre leitet. Dieses wird in Schwefeleisen verwandelt, als welches es den Sauerstoff zurückhält, in-

---

[1]) Muspratt, Techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 5, S. 490.

dem es regeneriert. Auf seinem weiteren Wege wird der Gasstrom getrocknet in einem Zylinder mit glasiger Phosphorsäure und einem zweiten Zylinder mit Calciumchlorid. Zur Aufnahme der für die Schwefelung bestimmten Masse dient ein Paar Muenckescher Gastrockentürme, Fig. 56, die mit ihrem unteren Tubus durch ein kurzes Schlauchstück verbunden sind. Der eine der Zylinder wird mit der abgewogenen Probe beschickt, 25 g Masse, die man durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite gegeben, in einer Porzellanschale mit 3 g Sägemehl vermengt und mit 5 bis 10 ccm Wasser angefeuchtet hatte. Was beim Einbringen an der Schale hängen bleibt, wird mit Filtrierpapier zusammengewischt und damit zu dem übrigen gegeben. Der zweite Zylinder enthält in seiner unteren Hälfte glasige Phosphorsäure, in der oberen Chlorcalcium. Er dient zum Zurückhalten der Wasserdämpfe, welche beim Versuch durch den Gasstrom aus der Masse fortgetragen werden, und die sich insbesondere bei der Verwandlung des Hydrates in Schwefeleisen bilden. Vor Beginn des Versuches wird die Luft aus dem Zylinderpaar durch Hindurchleiten von Leuchtgas oder Kohlendioxyd verdrängt, dann werden die gut eingefetteten Hahnstopfen zugedreht, und das Ganze wird auf einer Wage tariert, die auf Belastung von 500 g eingerichtet ist und für 0,1 g noch deutlichen Ausschlag gibt. Jetzt erst wird der Schwefelwasserstoff in langsamem Strom durch die Masse geleitet, so daß die Blasen des Gasstroms in einer Wassertauchung eben noch gezählt werden können. Wenn die Probe ganz schwarz geworden ist und die Wärmeentwicklung nachgelassen hat, bzw. der Zylinder wieder abgekühlt ist, leitet man noch 1 Stunde weiter hindurch und verdrängt dann den Schwefelwasserstoff durch Hindurchleiten von Leuchtgas oder Kohlendioxyd (von der Trockenvorrichtung ab). Die Hahnstopfen des Zylinderpaares werden jetzt zugedreht, dieses selbst von der Trockenvorrichtung gelöst und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme bezeichnet direkt den aufgenommenen Schwefelwasserstoff.

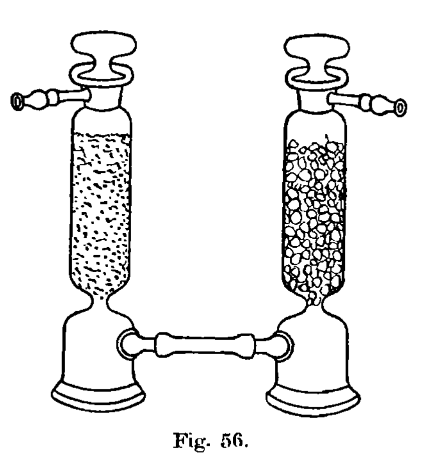


Fig. 56.

d) Eisenoxyd und -oxydul.

Getrocknete Masse (aus b) wird zur Entnahme einer kleineren Durchschnittsprobe bis auf den letzten Rest durch ein 360-Maschensieb (Angabe der Maschenzahl auf 1 qcm) gegeben. Ein Teil davon wird im Mörser fein gepulvert und dient nun zur weiteren Untersuchung.

2,5 g des Pulvers werden zur Zerstörung organischer Substanz ausgeglüht und sodann in einer Porzellanschale mittels Salzsäure gelöst,

unter schließlichem Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trocknis, nimmt mit Wasser auf und filtriert von Kieselsäure und unlöslichen Beimengungen in einen 250-ccm-Kolben, den man bis zur Marke füllt. Hiervon werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, entnommen und mittels Zinnchlorürlösung titriert, um die Gesamtmenge des Eisens als Eisenoxyd zu erfahren. Näheres über die titrimetrische Bestimmung enthält das Kapitel „Eisen" Bd. II. S. 454. (Vgl. auch Fresenius, Quant. Analyse. VI. Aufl., Bd. 1, S. 288.)

Zur gesonderten Ermittelung des Oxyds löst man 2,5 g frische Masse mittels Salzsäure, aber diesmal in dem 250-ccm-Kolben unter Hindurchleiten von Kohlendioxyd, um jede Oxydation auszuschließen. Nach vollständiger Lösung und Abkühlung füllt man bis zur Marke, läßt absitzen und titriert von der geklärten Flüssigkeit 100 ccm mittels Zinnchlorürs wie oben, wobei sich aber das Oxydul nicht beteiligt. Dieses ergibt sich, nach Umrechnung auf trockene Masse, aus dem Unterschied der beiden Bestimmungen, indem man die restliche Eisenoxydmenge mit 0,9 multipliziert.

II. Gebrauchte Masse.

Für den Gasanstaltsbetrieb hat die Untersuchung von gebrauchter Reinigungsmasse den doppelten Zweck, einerseits zu prüfen, wie weit die Masse ausgenutzt wird, und andererseits die Bestandteile festzustellen, welche das Material für den Verkauf wertvoll machen. Für den Betrieb kommt hauptsächlich die Menge des Schwefels in Betracht, welcher bei der Reinigung aufgenommen wurde und der sich bei der Regeneration in Gestalt von freiem Schwefel ausscheidet. Je öfter die Masse regeneriert werden konnte, bzw. je mehr Schwefel sie aufzunehmen vermochte, ohne für den praktischen Gebrauch unwirksam zu werden, um so besser hat sie sich bewährt, und der Betriebsführer kann hiernach leicht einer Masse den Vorzug geben gegenüber einer anderen. Für den Verkauf handelt es sich in erster Linie um Feststellung der Mengen Cyan bzw. Ferrocyan oder Berliner Blau, nach dessen Gehalt die Masse bezahlt wird; erst in zweiter Linie kommt auch Schwefel in Frage sowie Rhodan- und Ammoniumsalze; diese beiden letzteren allerdings mehr im negativen Sinn, indem ihre Gegenwart bei der Gewinnung von Blau gewisse Unbequemlichkeiten verursacht, so daß sie den Verkaufswert der Masse herabzudrücken vermögen. Große Mengen davon weisen auf schlechte Waschung des Gases hin, die nicht nur Verlust an Ammoniak bedingt, sondern auch ein geringeres Ausbringen an Ferrocyan, indem das Ammoniak im Reiniger zur Rhodanbildung Anlaß gibt. — Eine Bestimmung des Raumgewichtes (nach S. 334) ist unter Umständen erforderlich, wenn man das Gewicht des Lagerbestandes abschätzen will.

a) Probenahme.

Sofern nur die Betriebskontrolle beabsichtigt ist, verursacht die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe aus der Füllung eines Reiniger-

kastens keine weiteren Schwierigkeiten, namentlich da es auf den Feuchtigkeitsgehalt hier nicht ankommt, indem man mit im Exsikkator getrockneten Proben arbeiten kann. Fast unmöglich ist es jedoch, eine einwandfreie Durchschnittsprobe von dem für den Verkauf bestimmten großen Haufen zu gewinnen, auf welchen Reinigerfüllungen von wechselndem Gehalt, namentlich in bezug auf Feuchtigkeit, aufeinander geschüttet sind. Wie leicht einzusehen, führt das oft zu Weiterungen zwischen Käufer und Verkäufer im Hinblick auf den angezeigten Ferrocyangehalt, und beide sollten sich daher stets einigen, ihren Untersuchungen eine vom dritten (Unparteiischen) gezogene Probe zugrunde zu legen. Diese ist als Mischprobe von möglichst zahlreichen Stellen aus dem Innern des Haufens zu entnehmen, am besten mittels eines langgestielten Probelöffels, in einem geräumigen Pulverglas (5 bis 10 l Inhalt) mit Glasstopfen oder Gummikappe einzuschließen und daselbst durch Drehen und Schütteln des Gefäßes tüchtig durchzumischen. Verhältnismäßig gute Durchschnittsproben erhält man durch Probenahme während des Verladens nach Bd. I, S. 8 und Bd. II, S. 11.

b) Feuchtigkeit.

Um die Masse ohne Wasserverlust bequem pulvern, in kleineren Mengen nochmals mischen und für die Anlyse zur Einwage bringen zu können, trocknet man eine größere Probe bis zur Gewichtsgleichheit an der Luft. —

Zu verwerfen ist die von Knublauch (Journ. f. Gasbel. 1889, S. 450) vorgeschlagene und leider vielfach übliche Trocknung bei 50 bis 60° C, da bei dieser Wärme bereits Cyanverluste eintreten (vgl. auch Feld, Journ. f. Gasbel. 1903, S. 562).

c) Schwefel[1]).

Seine Bestimmung erfolgt durch Ausziehen lufttrockener Masse (s. unter b) mittels Schwefelkohlenstoffs, etwa mit nachfolgender Oxydation zu Schwefelsäure, oder durch direkte Verbrennung.

1. Extraktion im Soxhlet-Apparat. 15g des Pulvers werden in eine Papierpatrone eingepackt und in dem Apparat untergebracht. Man befeuchtet die Patrone sogleich aus einer möglichst nahe gehaltenen Pipette mit Schwefelkohlenstoff, damit das Pulver vermöge der Adhäsion zusammengehalten wird, während es später durch das aus dem Rückflußkühler herabtropfende Lösungsmittel aufgestäubt würde, solange es noch trocken ist. Der Extraktionsapparat wird mittels eines gut schließenden durchbohrten Korkstopfens auf einen 200 ccm fassenden gewogenen Rundkolben aufgestellt, in welchen man etwa 100 ccm frisch destillierten Schwefelkohlenstoff gegeben hatte. Man destilliert auf dem Wasserbade, die aufsteigenden Dämpfe verdichtet man am besten durch einen aufgesetzten Kugelkühler (nach Soxhlet). 20 Extraktionen ge-

---

[1]) Vgl. auch Bestimmung des „Gasschwefels", Bd. I, S. 320.

nügen zur vollkommenen Auslaugung der Masse [1]. — Aus dem durch Schwefel und Teer stark gefärbten Kolbeninhalt destilliert man das Lösungsmittel ab und erhitzt sodann bei offenem Kolben auf dem Wasserbade, wobei man die erstarrende Schwefelmasse durch Drehen des Kölbchens an dessen Wänden verteilt. Zum Schlusse leitet man durch den erwärmten Kolben einen Luftstrom, um die schweren Schwefelkohlenstoffdämpfe vollständig zu entfernen. Die Gewichtszunahme des Kölbchens entspricht der Schwefelmenge in 15 g Masse. Es werden so aus guten Massen etwa 6 g Schwefel gefunden, entsprechend 40 Proz.

Einen besonderen Apparat zur Extraktion des Schwefels aus Reinigungsmasse hat Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 1892, S. 269) angegeben. Verf. bevorzugt aber den vorbeschriebenen.

2. Reinigung des Schwefels. In der Regel ist der extrahierte Schwefel nicht ganz rein, sondern durch teerige Bestandteile aus dem Rohgas verunreinigt. Für genauere Bestimmungen oxydiert man einen aliquoten Teil des Schwefels und bestimmt die gebildete Schwefelsäure. Man erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ g des fein gepulverten Schwefels auf dem Wasserbade bei aufgelegtem Uhrglas mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,48), die man in kleinen Mengen hinzufügt. Wenn aller Schwefel gelöst ist, was mehrere Stunden Zeit erfordert, so engt man die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein und dampft zweimal mit konz. Salzsäure bis auf einige ccm ab, filtriert von Kieselsäure und fällt in der klaren Lösung die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid. $S = BaSO_4 \times 0{,}1373$.

Man kann auch nach Willeny (Chem. Zentralbl. 1897, I, S. 334) direkt eine kleine Probe der pulverisierten Masse, 1 bis 2 g, mit Schwefelkohlenstoff extrahieren und den gesamten ausgezogenen und gut getrockneten Schwefel im nämlichen Kölbchen mittels 25 ccm konz. Salzsäure und einigen Kryställchen Kaliumchlorat oxydieren. Nach Verjagen des Chlors und Verdünnen mit Wasser wird die Schwefelsäure ausgefällt und bestimmt.

An Stelle der umständlichen Reinigung durch Oxydation versetzt Verfasser den ganzen Schwefelkohlenstoff-Auszug mit etwas Pottasche und 1 g Blutkohle und läßt über Nacht stehen. Das Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ganz reinen Schwefel.

3. Verbrennungsmethode. Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1905, S. 977) bestimmt den Schwefel in Reinigungsmasse innerhalb 1 Stunde auf ähnliche Weise durch Verbrennung, wie er dies für Schwefelbestimmung in Kohle (S. 227) angegeben hat.

1 g der Probe (feucht oder lufttrocken) wird in der mit Sauerstoff gefüllten Flasche, in die man 50 ccm Normallauge gegeben hatte, verbrannt. Sollte die Probe wegen allzu geringen Schwefelgehalts (weniger

---

[1] Es empfiehlt sich, direktes Sonnenlicht vom Apparat fernzuhalten, da unter dessen Einfluß nach des Verfassers Wahrnehmung eine nicht unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs unter Ausscheidung von Schwefel sowie von stark gefärbten, hochsiedenden organischen Stoffen vor sich geht.

als 3 Proz.) nicht Feuer fangen, so kann man sie herausnehmen, mit etwas Glycerin übergießen und mit einem neuen Zünder versehen in die Verbrennungsflasche zurückbringen. Nach Absorption der Verbrennungsgase gibt man zum Inhalt der Flasche noch 1 ccm starkes, neutrales Wasserstoffsuperoxyd („Perhydrol“ Merck) zur Oxydation der entstandenen schwefligen Säure und titriert den Laugenüberschuß direkt in der Flasche zurück mit Normalsäure und Dimethylamidoazobenzol als Indikator. 1 ccm Laugenverbrauch entspricht 1,6 Proz. Schwefel. (Auf Salpetersäure und Salzsäure ist bei dieser Bestimmung, zum Unterschied von Kohlenuntersuchungen, keine Rücksicht zu nehmen.) — Die Beleganalysen sind von befriedigender Übereinstimmung, obgleich mitunter ein leichter Anflug von modekular verteiltem Schwefel nach der Verbrennung in der Flasche zu beobachten ist.

d) Cyan [1]).

Von den Verbindungsformen teils bekannter, teils unbekannter Art, in welchen das Cyan in der Gasreinigungsmasse auftritt, sind nur diejenigen für den Käufer von Interesse, welche sich als Ferrocyan ausziehen lassen zur Verarbeitung auf Ferrocyankalium, Berlinerblau und alle anderen Cyanpräparate. Es handelt sich demgemäß im wesentlichen um unlösliches Ferrocyaneisen $Fe_7(CN)_{18}$ und kleine Mengen Cyanammonium (NH_4CN), welche ihrer Gesamtmenge nach zu bestimmen und entweder als freies Cyan, Ferrocyankalium oder meist als Berlinerblau zum Ausdruck zu bringen sind. — In der Regel wird nur Angabe des Blaugehaltes verlangt, bezogen auf Originalmasse, sowie des Feuchtigkeitsgehaltes der letzteren (S. 337). Ist der Cyan- bzw. Blaugehalt in lufttrockener Masse bestimmt, und war der Feuchtigkeitsgehalt der Originalmasse gleich F, so enthält diese $\frac{100 - F}{100} \times n$ Proz. von der gesuchten Cyanverbindung.

1. Methode von Knublauch (Journ. f. Gasbel. 1889, S. 450 ff.) Diese sehr verbreitete Bestimmungsart des Cyaneisens lehnt sich an die Verarbeitung der Masse im großen an: Die lufttrockene Probe wird mittels Kalilauge ausgelaugt, aus der Lösung das Ferrocyan mittels Eisenchlorid und Salzsäure behufs der Reinigung als Berlinerblau abgeschieden, das Blau wieder in Lauge gelöst; in dieser Flüssigkeit, welche von wertlosen Cyanverbindungen befreit ist, wird das Cyaneisen nach dem Ansäuern mittels Kupfersulfatlösung, welche auf Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt empirisch eingestellt ist, titriert. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $K_4FeCy_6 + 2\,CuSO_4 = Cu_2FeCy_6 + 2\,K_2SO_4$. Das Verschwinden des löslichen Ferrocyansalzes, welches durch Ausbleiben der Blaureaktion bei einer Tüpfel oder Filtrierprobe gegen Eisenchlorid erkannt wird, bezeichnet das Ende der Titration.

Für einheitliche Untersuchung sind folgende Lösungen vorgeschrieben. Kalilauge: 10 proz.; — Eisenchloridlösung: 60 g $FeCl_3$ + 200 ccm

[1]) Über Cyanbestimmung in Reinigungsmasse vgl. auch Bd. II, S. 11.

HCl (konz.) zu 1 l: — Ferrocyankaliumlösung: genau 4 g $K_4FeCy_6 + 3 H_2O$ zu 1 l; — Kupfersulfatlösung: 12 bis 13 g im Liter. Im übrigen verfährt man, unter einigen Abweichungen von der Originalvorschrift, zweckmäßig wie folgt.

Die Ferrocyankaliumlösung bereitet man aus reinstem Präparat, das man leicht erhält durch rasche Krystallisation aus heiß konzentrierter und filtrierter Blutlaugensalzlösung, Absaugen des Krystallmehles mittels der Wasserstrahlpumpe und Trocknen im Exsikkator. **Einstellung der Kupfersulfatlösung** erfolgt gegen 50 ccm der Ferrocyankaliumlösung, die man in einer Porzellanschale mit 2,5 ccm Schwefelsäure (1 : 5) versetzt. Man läßt die Kupferlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette einfließen unter beständigem Rühren mit einem Glasröhrchen, das man auch zur bequemen Entnahme von Pröbchen benutzen kann. Sobald man keine weitere Fällung von braunem Ferrocyankupfer mehr wahrnimmt, streicht man einen Flüssigkeitsfaden auf Tupfreaktionspapier, das man vorher mit einer bis auf Spuren verdünnten Auflösung von Eisenchlorid getränkt und dann getrocknet hatte. Solange sich dieses Reagenzpapier infolge seines geringen Eisengehaltes an den Wasserrändern der ausgeflossenen Probe noch blau färbt, muß mit der Titration fortgefahren werden. Eine scharfe Endreaktion kann durch diese Tüpfelprobe nicht erwartet werden; sie dient aber zur bequemen Orientierung, indem man nach ihrem Versagen mit der Entnahme von Filterproben beginnt. Hierzu dienen Filterchen von etwa 2,5 cm Durchmesser, die man auf ein Probierröhrchen, das einen Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung enthält, aufsetzt [1]). Man bringt eine Probe mit Hilfe des Glasröhrchens auf das Filter, welches nach Abgabe einiger klarer Tropfen wieder in die Schale zurückgebracht wird. Die Titration gilt als beendigt, wenn die letzte Filterprobe mit einem Tropfen sehr schwacher Eisenchloridlösung nach einer Minute keine Blaufärbung mehr zeigt. Der angewandten Ferrocyankaliumlösung entsprechen ungefähr 13 ccm Kupfersulfatlösung, und es entspricht genau 1 ccm Kupferlösung $\frac{50 \times 0,004}{\text{ccm } CuSO_4}$ Ferrocyankalium ($K_4FeCy_6 + 3 H_2O$).

Zum Auslaugen der Probe zersetzt man 10 g des lufttrockenen Pulvers (vgl. unter b. Feuchtigkeitsbestimmung) in einem 250-ccm-Kolben mittels 50 ccm der Kalilauge und schüttelt nun häufig während einer zweistündigen Extraktionszeit [2]). Man füllt dann bis zur Marke und gibt noch weitere 5 ccm Wasser hinzu (um dem Volumen der Masse Rechnung zu tragen), schüttelt durch, läßt etwas absetzen und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, die ersten Anteile wiederholt, bis zur vollständigen Klärung.

---

[1]) Nicht jedes Filtrierpapier ist hierzu geeignet; bewährt hat sich Papier Nr. 597 von Schleicher & Schüll.

[2]) Die von Knublauch empfohlene 15 stündige Auslaugung bringt nach des Verfassers Beobachtung störende Mengen Schwefel in Lösung; außerdem bedingt sie Cyanverluste (nach Feld, Journ. f. Gasbel. 1903, S. 561 ff.), und schließlich ist sie unnötig lang.

Die Reinigung des Auszuges erfolgt durch Eintragen von 100 ccm des dunklen Filtrats in ein Becherglas, das 50 ccm der heißen Eisenchloridlösung enthält [1]; dann Abfiltrieren des Blauniederschlages aus der etwa 80° warmen Flüssigkeit auf einem Faltenfilter, kurzes Waschen mit kochend heißem Wasser, Zurückbringen des Niederschlages samt Filter in das Becherglas, Zersetzen daselbst mit 20 ccm der 10 proz. Lauge und tüchtiges Verrühren des Inhaltes zu einem Brei, den man in einen Kolben von 250 ccm Inhalt einspült und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. — Da Schwefelwasserstoff, dessen Gegenwart in den Auszügen nicht selten ist, gleichfalls Kupfer fällt, die Titration also zu hoch ausfallen würde, so entfernt man ihn durch Schütteln der Lösung mit etwa 1 g kohlensaurem Blei. Dieses Schütteln ist gelegentlich etwa zwei Stunden lang fortzusetzen, damit gleichmäßige Verteilung des Auszuges erfolgt. Unterläßt man dies, so geben die ersten und die letzten Anteile des Filtrats bis zu 8 Proz. voneinander abweichende Cyangehalte.

Zur Titration des gereinigten Auszuges werden je 50 ccm Filtrat (entsprechend $10 \times {}^2/_5 \times {}^1/_5 = 0.80$ g Masse) mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert und mittels des Kupfersulfats genau so titriert, wie beim Einstellen auf die Vergleichslösung. Aus mehreren Titrationen ist das Mittel zu nehmen.

Es berechnet sich aus dem Ergebnis der Titration: $K_4FeCy_6 + 3\,H_2O = \frac{\text{ccm Verbrauch}}{\text{Kupfertiter}} \cdot 25$ Proz. — Zu weiteren Umrechnungen dienen folgende Faktoren: Ferrocyankalium · 0,678 Berlinerblau $Fe_7(NC)_{18}$ = 0,3695 Cyan. Für die Umrechnung auf Originalsubstanz ist S. 339 die Formel gegeben.

Die Vorschläge von Schwartz (Chem.-Ztg. 1902 S. 874), sowie von Popplewell (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 225) zur Abkürzung der Knublauchschen Methode mit Hilfe warmer Extraktion der Masse können als Verbesserungen nicht bezeichnet werden, weil durch die eingeschlagenen Maßnahmen Cyan in erhöhtem Grade durch Rhodanbildung verloren geht. (Vgl. Feld, Journ. f. Gasbel. 1903, S. 664.)

Wie Feld (s. folgenden Abschnitt) nachgewiesen hat, erhält man nach der Methode von Knublauch erheblich unter dem wahren Cyangehalt zurückbleibende Werte. Die Ursache fand Verfasser darin, daß durch die Blaufällung ein Teil des Ferrocyans in weniger Kupfer verbrauchende Cyanverbindungen übergeführt wird. Auch die kaum zu umgehende Bleibehandlung des Auszuges veranlaßt einen kleinen Cyanverlust. Trotzdem gilt die Methode als die anerkannte für Handels- und Schiedsanalysen.

2. **Methode von Feld** (Journ. f. Gasbel. 1903, S. 561 ff.). Diese gründet sich auf die Zersetzung der Eisencyanverbindungen durch lösliche Quecksilbersalze und folgende Destillation des Quecksilbercyanids durch Säure. Die übergehende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen und zur Bestimmung mit Silbernitratlösung titriert. — Als besonders geeignet

[1]) Die vorgeschriebene Menge von 25 ccm genügt nicht immer.

für die Aufschließung der Probe, die man erst mit Eisenoxydulsalz und Kalilauge versetzt hat (zur Überführung freien Cyanalkalis in Ferrocyankalium), hat sich das Flüssigkeitsgemisch von $HgCl_2$ mit 3 bis 4 Mol. $MgCl_2$ erwiesen, aus welchem Ätzalkalien kein Quecksilberoxyd ausfällen. Andererseits wird alles freie Alkali unter Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd in Chlorid übergeführt: $2\,K_4FeCy_6 + 6\,KOH + 3\,MgCl_2 = 2\,K_4FeCy_6 + 3\,Mg(OH)_2 + 6\,KCl$ (l. c. S. 565). Kocht man diese Lösung, welche noch unzersetztes Magnesiumchlorid enthält, mit überschüssigem Quecksilberchlorid, so entsteht Quecksilbercyanid: $2K_4FeCy_6 + 8\,HgCl_2 + 3\,Mg(OH)_2 = 6\,HgCy_2 + Hg_2Cl_2 + 2\,Fe(OH)_2 + 3\,MgCl_2 + 8\,KCl$ [1]. —

Dementsprechend gestaltet sich die Bestimmung des gesamten, als Ferrocyan gewinnbaren Cyans wie folgt [2].

Je nach dem Cyangehalt der Masse werden 0,5 bis 2 g (an der Luft getrocknet oder besser feucht, im Originalzustand) mit 1 ccm N.-$FeSO_4$ und mit 5 ccm 8 N.-NaOH in einer glasierten Porzellanschale mit glasiertem Pistill 5 Minuten lang zerrieben, dann mit etwa 10 ccm 3 N-$MgCl_2$ Lösung vermischt und mit heißem Wasser in einen 700 ccm fassenden runden Schottschen Kolben gespült. Man setzt weitere 20 ccm 3 N.-$MgCl_2$-Lösung hinzu und soviel Wasser, daß das Gesamtvolum schließlich 150 bis 200 ccm beträgt. Man kocht 5 Minuten, fügt 100 ccm heiße $^1/_{10}$ N.-$HgCl_2$-Lösung hinzu und kocht weiter 5 bis 10 Minuten.

Zum Entbinden und Auffangen der Blausäure dient eine von Witzeck (Journ. f. Gasbel. 1904, S. 545) angegebene, Fig. 57 veranschaulichte vereinfachte Destillationsvorrichtung. Der vorerwähnte Rundkolben mit dem Reaktionsinhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen. Dieser nimmt einerseits einen kleinen Tropftrichter zum Einführen der Säure, andererseits einen Tropfenfänger auf, an welchen sich weiterhin ein Liebigscher Kühler anschließt. Der vorgelegte Erlenmeyerkolben mit Dreikugelrohr wird mit 10 bis 15 ccm 2 N.-Natronlauge beschickt. — Es versteht sich von selbst, daß in Rücksicht auf die Giftigkeit der Blausäure alle Verbindungen dicht sind.

---

[1] Die weitere Begründung der sorgfältig ausgearbeiteten Methode, die auch lösliches Ferrocyan sowie Cyanalkali getrennt zu bestimmen gestattet, ist in der Originalschrift nachzulesen. Die vorliegende freie Bearbeitung nach der sehr umfangreichen Originalschrift hat Verfasser bereits in der vorigen Auflage der „Untersuchungsmethoden" (1905) gebracht. Da sie sich auch in Beckers gleichnamigem Abschnitt in Posts Chem.-techn. Analyse, 1907, Bd. I, S. 206 in vollendeter Treue wiedergegeben findet, ohne Angabe ihres Ursprungs, so könnte dem Verfasser ein Plagiat vorgeworfen werden. Die vorstehenden Zeitangaben sollen ihn davor bewahren. (Vgl. auch S. 319).

[2] Für etwa 50 Untersuchungen bereitet man die folgenden Reagensmengen, die nach Feld annähernd nach Maßgabe der Verbindungsgewichte bzw. deren Vielfachen hergestellt werden. a) N.-$FeSO_4$ (28 g gelöst, verdünnt zu 100 ccm). — b) 8 N.-NaOH (96 g zu 300 ccm). — c) 3 N.-$MgCl_2$ (612 $MgCl_2 \cdot 6$ aq. zu 2 l). — d) $^1/_{10}$ N.-Hg Cl_2 (68 g zu 5 l). — e) 4 N.-$H_2\,SO_4$ (220 ccm zu 2 l). — f) 2 N.-NaOH (80 g zu 1 l). — g) ¼ N.-KJ (12,5 g zu 300 ccm). — h) $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$ genau (17,0 g Ag NO_3, geschmolzen, zu 1 l; event. Titerprüfung (nach Mohr) gegen mit Soda neutralisierte $^1/_{10}$ N.-HCl).

Insbesondere soll nur neuer starker Paragummischlauch verwendet werden.

Wenn der Destillationsapparat in Bereitschaft steht, so läßt man aus dem Tropftrichter zum noch heißen Inhalt des Rundkolbens 30 ccm 4 N.-Schwefelsäure hinzufließen und destilliert 20 Minuten. — Über die Verhütung des Stoßens vergl. S. 346, Absatz 2.

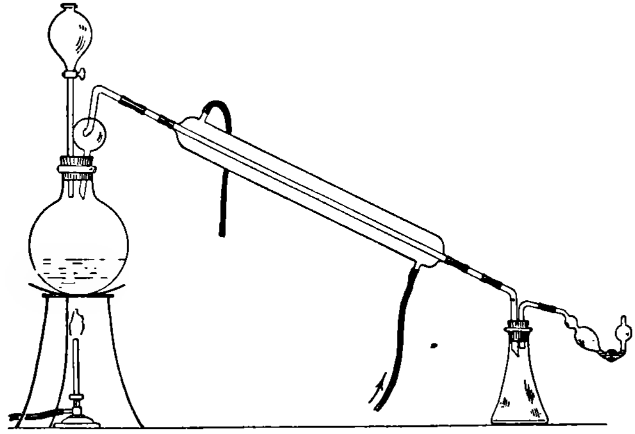


Fig. 57.

Die Titration des in den Vorlagen absorbierten Cyanwasserstoffs erfolgt nach Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{4}$ N.-KJ mit $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung direkt in dem alkalischen Destillat [1]). Sobald ein Tropfen einfallender Silberlösung nicht mehr gelöst wird, sondern als Trübe hinterbleibt, gilt die Reaktion als beendigt. Die Jodlösung erleichtert die Erkennung des Endpunktes.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung entspricht 0,014092 g $K_4FeCy_6 \cdot 3\,H_2O$ = 0,0095556 g $Fe_7(NC)_{18}$ (Berlinerblau) = 0,0052gCN.

Beispiel. 2 g Reinigungsmasse, wie vorbeschrieben aufgeschlossen und destilliert; Destillat entschwefelt, auf 200 ccm aufgefüllt; 100 ccm Filtrat (= 1 g Masse) verbrauchen 11,68 ccm $\frac{1}{10}$ N.-$AgNO_3$, entspr. 11,16 Proz. Berlinerblau.

Die Feldsche Methode verdiente wegen ihrer Zuverlässigkeit den Vorzug vor allen zurzeit bestehenden Verfahren der Cyanbestimmung. Die Untersuchung kann zudem in 1 Stunde zu Ende geführt werden. Die damit erzielten Ergebnisse sind nicht unwesentlich höher als die nach der Knublauchschen Methode gewonnenen. Über ihre Stellung zu dieser vgl. S. 341.

3. **Methode von Drehschmidt** vgl. Bd. II, S. 15. Schon Burschel (Journ. f. Gasbel. 1893, S. 7) und Lubberger (ebenda 1898, S. 124) haben dargetan, daß die an dieses Verfahren geknüpfte Voraussetzung, auch die nicht an der Blaubildung sich beteiligenden Cyanide

[1]) Sollte das Destillat infolge geringen Schwefelgehaltes trüb sein, so schüttelt man erst mit etwas Bleicarbonat, verdünnt auf 200 ccm, filtriert und titriert 100 ccm.

an Quecksilber binden zu können, für manche Gasreinigungsmassen unzutreffend ist. Auch Feld (Journ. f. Gasbel. 1903, S. 664) hat nachgewiesen, daß die nach der Drehschmidtschen Aufschließmethode erhaltenen Werte hinter den wirklichen Gehalten zurückbleiben. Bestätigt werden diese Beobachtungen noch durch Popplewell (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 225.) —

Andere Bestimmungsmethoden des Cyans in Reinigungsmasse — Ermittelung des Eisens im Ferrocyan nach Moldenhauer und Leybold (Journ. f. Gasbel. 1889, S. 155), Donath und Margosches (Zeitschrift f. angew. Chem. 1899, S. 345), Schwartz (Chem.-Ztg. 1902, S. 874), direkte Titration desselben mit Permanganat nach de Haën (Ann. 90. 160) oder saurer Zinklösung nach Gasch (Journ. f. Gasbel. 1889, S. 966) bzw. Zulkowsky, vgl. Bd. II, S. 13 ff. — sind nach den oben beschriebenen gleichfalls als überholt anzusehen.

e) Ammoniak.

Zur Bestimmung des in wasserlöslicher Form in der Reinigungsmasse enthaltenen Ammoniaks laugt man eine Probe ungetrockneter Masse von 50 g nach Übergießen mit 500 ccm Wasser [1]) unter öfterem Umrühren 1 Tag lang aus und filtriert dann durch ein trockenes Filter. 200 ccm der Flüssigkeit (entsprechend 20 g Masse) werden mit Lauge destilliert, das abgetriebene Ammoniak in 25 ccm Normalsäure aufgefangen, der Säureüberschuß zurücktitriert. Näheres s. unter „Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswasser", S. 354.

Will man das an Ferrocyan gebundene Ammoniak mitbestimmen, so destilliert man 10 g Masse direkt mit Lauge in geräumigem Kolben oder in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals, um Überschäumen der Flüssigkeit zu verhüten. Der Unterschied des in diesem Destillat gefundenen Ammoniaks gegen das vorher bestimmte wasserlösliche Ammoniak bezeichnet den Gehalt des in Form von Ferrocyanammonium vorhandenen.

f) Rhodan.

Gute Reinigungsmasse enthält nur Spuren von Rhodan; Verf. begegnete aber auch solchen mit bis zu 8 Proz.

Destillationsmethode nach Feld (Journ. f. Gasbel. 1903. S. 604 ff). Diese beruht auf der Beobachtung, daß Rhodanverbindungen, mit Salzsäure über Aluminium destilliert, quantitativ in Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfallen: $3\,KCNS + 4\,Al + 18\,HCl = 3\,KCl + 4\,AlCl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,C + 3\,H_2S$. Letzterer wird mit Jodlösung titriert. Da auch die in Reinigungsmasse vorkommenden Thiosulfate Schwefelwasserstoff abspalten, so müssen diese erst zerstört werden durch Kochen der Probe mit Quecksilberchlorid- und Magnesium-

[1]) Nach Feld (Journ. f. Gasbel. 1903, S. 563) erleichtert man die spätere Filtration durch Zusatz von einigen ccm Magnesiumchloridlösung.

chloridlösung, die man durch etwas Magnesiumoxyd alkalisch gemacht hatte: $Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + MgO = HgS + 2\,NaCl + MgSO_4$.

Die Bestimmung gestaltet sich demgemäß wie folgt (l. c. S. 605, 645). 10 g der Probe werden mit 50 ccm Wasser und 30 ccm 3 N.-$MgCl_2$ gekocht, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr bemerkbar ist. Dann fügt man 2 g MgO und 25 ccm $^1/_{10}$ N.-$HgCl_2$ hinzu, kocht wieder $^1/_4$ Stunde zur Zerstörung des Thiosulfats, läßt abkühlen, verdünnt zu 200ccm und filtriert. 100 ccm Filtrat (gleich 5 g Masse) werden mit Salzsäure über Al destilliert.

Der zur Destillation dienende Kochkolben wird mit Tropftrichter versehen und mit 6 Röllchen Aluminiumblech (je 20 cm lang und $^1/_2$ cm breit) beschickt. Eine anschließende erste Vorlage[1]) dient zur Aufnahme überdestillierendes Wassers und wird deshalb von außen gekühlt. Eine zweite und dritte Vorlage wird mit gemessenen Mengen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und je 2,5 ccm 4 N.-HCl[2]), eine vierte mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickt. Eine Saugflasche von 10 l Inhalt beschließt das Apparatensystem (Abb. s. Originalschrift l. c. S. 604), um unter geringer Druckverminderung kochen zu können. Dadurch wird gleichmäßiger Gang der Destillation und Sicherheit gegen Austreten von Cyanwasserstoff beim Undichtwerden der Apparate, etwa auch durch Bruch, gewährleistet.

Nachdem die zu untersuchende Probe — im vorliegenden Fall 100 ccm des Filtrats — in den Kochkolben zum Al gegeben ist, und man sich von der Dichtheit des Apparates überzeugt hat, hebt man die Tauchung des Tropftrichters im Destillationsgefäß durch Emporziehen auf und leitet zur Verdrängung der Luft Kohlendioxyd durch die Apparatur, bis etwa 2 l Wasser aus der Saugflasche abgelaufen sind. Man schließt jetzt den Glashahn am Tropftrichter und führt durch diesen in den inzwischen zum Sieden erhitzten Kolbeninhalt 20 ccm 4 N.-HCl ein. Da die Wasserstoffentwicklung sehr stürmischen Verlauf nimmt, so muß jetzt vorsichtiger erhitzt werden. Der Säurezusatz ist noch 2- bis 3 mal zu wiederholen. Während der Destillation, die im ganzen bis auf $^1/_2$ Stunde auszudehnen ist, leitet man einen schwachen Kohlendioxydstrom hindurch, so daß nicht mehr als 15 l aus der Saugflasche abfließen. Das Ende der Reaktion läßt sich erkennen, indem man durch das Aufsatzröhrchen der entfärbten ersten Kugel an der zweiten Vorlage etwas frische Jodlösung tropfen läßt. — In der ersten Vorlage sich abscheidender graphitartiger Kohlenstoff stört die Analyse nicht.

Nach der Destillation schließt man den Wasserablauf der Saugflasche und läßt durch den Tropftrichter am Kochkolben langsam Luft eintreten, bis zum Druckausgleich. Der Inhalt der Vorlagen wird

---

[1]) Die Vorlagen, 3 Liebigsche Kaliapparate, wovon der eine mit Aufsatztrichterchen, liefert F. A. Kühnlenz in Frauenwald i. Thüringen.

[2]) Die Salzsäure verhindert Jodverbrauch durch überdestillierende Cyanwasserstoffsäure: a) $HCN + 2\,J = CNJ + HJ$; b) $CNJ + HCl = HCN + ClJ$; c) $ClJ + HJ = HCl + 2\,J$.

zusammengespült und überschüssiges Jod (ohne vorhergehendes Abstumpfen der Säure) mit $^{1}/_{10}$ N.-Thiosulfat und Stärke titriert.

Da $H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S$, so entspricht 1 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Jodlösung = 0,002904gCNS = 0,003806 gNH_4 CNS. —

2. Destillationsmethode des Verfassers. Im Gegensatz zur vorbeschriebenen Methode gestaltet sich die Bestimmung des Rhodans sehr einfach durch Oxydation zu Cyanwasserstoff ($2\,HCNS + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,HCN + 2\,H_2SO_4$), Destillation desselben und Titration in der Vorlage mit Silberlösung. 100 ccm von dem für die Ammoniakbestimmung (S. 344) vorbereiteten Auszug der Masse werden zur Entfernung des Ferrocyans mit etwas Eisenchlorid und Salzsäure versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. Davon bringt man 100 ccm (gleich 5 g Masse) in den S. 343 abgebildeten Witzeckschen Destillationsapparat, mit noch etwa 200 ccm Wasser und einem mit Platingaze umwickelten Glasstäbchen zur Verhütung des Stoßens beim Kochen. Die Vorlagen beschickt man mit 15 bis 20 ccm 2. N.-Lauge. Dann läßt man aus dem Tropftrichter 40 ccm konzentrierte Salpetersäure zum Kolbeninhalt fließen und destilliert etwa 20 Minuten. Die in den Vorlagen aufgefangene Cyanwasserstoffsäure titriert man (nach S. 343) mit $^{1}/_{10}$N.-Silberlösung, von welcher 1 ccm = 0,00581 g CNS = 0,00761 NH_4 CNS entspricht.

3. Fällungsmethode. Weniger empfehlenswert, weil ungenau, ist die vielfach gebräuchliche Bestimmung durch Ausfällen des mittels Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydierten Rhodan-Schwefels (vgl. Bd. II, S. 20). 1 g $BaSO_4$ = 0,2488 g CNS = 0,3262 g NH_4CNS.

4. Kolorimetrische Bestimmung, aus 10 ccm des für die Ammoniakbestimmung vorbereiteten Auszuges (e, S. 344), genau nach der vom Verf. für die Rhodanbestimmung im Gaswasser vorgeschlagenen Methode (s. diese S. 360), leistet bei kleinerem Rhodangehalt, wie er eigentlich in Gasreinigungsmasse nur vorkommen dürfte (vgl. S. 366), recht gute Dienste.

III. Cyanschlamm.

Der durch das „nasse Verfahren“ nach Bueb (vgl. Journ. f. Gasbel. 1899, S. 470 u.) durch Auswaschen des Rohgases mit Eisenvitriollösung erhaltene sog. Cyanschlamm enthält das Cyan in Form von löslichen und unlöslichen Eisencyan-Ammonium-Verbindungen; außerdem enthält er flüchtiges Ammoniak und organische Ammoniumsalze, wie Gaswasser.

Die Untersuchung erfolgt am sichersten nach Hand (Journ. f. Gasbel. 1906, S. 244), wobei es sich aber empfiehlt, an Stelle der Einwage der Schlammprobe, von bestimmten Raummengen auszugehen und dann das Ergebnis entweder als g/l (Gramm im Liter) oder als % (Gewichtsprozent) darzustellen. — Für letztere Ausdrucksweise bedarf es erst der Feststellung des

1. Spezifischen Gewichts. Verfasser tariert hierfür ein passendes Gefäß mit Stopfen, durch den eine 50-ccm-Pipette gesteckt ist. Mit

dieser werden sodann aus der Schlammprobe unter fortwährendem Umschütteln 50 ccm herausgemessen und in das erstgenannte Gefäß gebracht, indem man die Pipette wieder durch den Stopfen steckt. Die Gewichtszunahme, geteilt durch 50, ergibt das spezifische Gewicht.

2. Gesamtes Cyan. 50 ccm Cyanschlamm, nach 1 abgemessen unter Nachspülung der Pipette, werden mit 100 ccm Kalilauge von 30° Bé und 200 ccm Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks in schwachem Kochen erhalten, wobei das vorher unlösliche Ferrocyanammonium aufgeschlossen wird. Dann wird in einem Meßkolben bei 15° auf 1010 ccm aufgefüllt (10 ccm für Trockensubstanz), geschüttelt und filtriert. 25 ccm Filtrat, gleich 1,25 ccm Probe, werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und nach Ansäuern mit 10 ccm Schwefelsäure von 10 % mittels gestellter Zinklösung austitriert, ähnlich wie beim Knublauchschen Verfahren (vgl. S. 339). Die Endreaktion wird unter Anwendung von Tüpfelpapier (s. S. 340) derart festgestellt, daß am Schluß der Rand vom Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit in Berührung mit dem Tropfenrand einer einprozentigen Eisenchloridlösung keine blaue Zone mehr geben darf.

Die Titrierflüssigkeit wird erhalten durch Auflösen von 10,2 g Zinksulfat und 10 ccm Schwefelsäure zu 1 Liter. Eingestellt wird auf eine Auflösung von genau 10 g reinem Ferrocyankalium (vgl. S. 340) zu 1 Liter, von welcher je 25ccm, gleich 0,1694 g $Fe_7(CN_{18})$, wie vorbezeichnet austitriert werden. Die Genauigkeit der Bestimmung geht nach Hand (l. c.) bis zu 0,2 % $Fe_7(CN_{18})$[1].

Beispiel: 50 ccm Cyanschlamm, wie vorbeschrieben mit KOH ausgekocht, auf 1010 ccm verdünnt, filtriert; davon je 25 ccm = 1,25 ccm Schlamm titriert, brauchen 17,3 ccm Zinksulfatlösung, von welcher 1 ccm = 0,006832 g $Fe_7(CN_{18})$. Somit enthält der Schlamm $17{,}3 \, \frac{1000}{1{,}25} \cdot 0{,}006832 = 94{,}6$ g/l $Fe_7(CN)_{18}$. — Gewichtsprozentisch: Das spez. Gew. wurde nach 1 zu 1,107 ermittelt; dann sind im Liter 94,6 : 1,107 = 85,5 g = 8,55 % $Fe_7(CN)_{18}$.

3. Wasserlösliches Ferrocyan. 50 ccm Cyanschlamm werden zu 260 ccm verdünnt (10 ccm für Trockensubstanz), 10 ccm Filtrat hiervon, gleich 2 ccm Probe, werden nach 2 mit Zinklösung austitriert.

4. Gesamtammoniak. 5 ccm Cyanschlamm werden mit 150 ccm Wasser und 10 ccm konz. Natronlauge destilliert, das übergetriebene Ammoniak in 25 ccm $^1/_1$ N.-HCl aufgefangen. — Im übrigen genau wie bei der Ammoniakbestimmung im Gaswasser, nach S. 354.

5. Wasserlösliches Ammoniak. 25 ccm Filtrat, wie nach Probe 3, gleich 5 ccm Schlamm werden nach 4 destilliert usw.

6. Flüchtiges Ammoniak. 25 ccm Filtrat, wie zuvor, gleich 5 ccm Schlamm werden mit Methylorange und $^1/_1$ N.-HCl direkt austitriert wie bei Bestimmung im Gaswasser; s. diese S. 354.

---

[1]) Auch die Feldsche Methode, vgl. S. 341, ist für Cyanschlamm anwendbar, wenn man nur 0,5 g abwiegt und diese Probe erst neutralisiert. Doch scheint es bedenklich, mit so kleiner Einwage einer sich leicht entmischenden Probe zu arbeiten.

J. Naphthalinwaschung.

I. Waschöl.

Die erstmalig von dem Engländer W. Young und unabhängig von ihm durch J. Bueb (Journ. f. Gasbel. 1899, S. 470) eingeführte Naphthalinwaschung des Rohgases beruht auf der Anwendung von schweren Teerölen als Absorptionsmittel. Am geeignetsten hat sich die von 270° ab siedende Schlußfraktion, das sog. Anthracenöl, erwiesen, welches aber mit einem Zusatz von etwa 4 Proz. Rohbenzol versehen sein muß, um der Zurückhaltung von Kohlenwasserstoffdämpfen aus dem Gase vorzubeugen (vgl. Barth, Journ. f. Gasbel. 1906, S. 496).

a) Destillationsprobe.

Zur Prüfung des Öles hat Bueb eine Destillationsvorrichtung angegeben, bestehend aus besonderem Brenner, Kochkolben mit Zweikugelaufsatz und Thermometer, Kühler nach Liebig und Meßgefäßen von beachtenswerten Abmessungen[1]). In der Kochflasche von 300 ccm Inhalt destilliert man 100 ccm des Öles in 3 getrennt aufzufangenden Fraktionen, wobei sekundlich etwa 1 Tropfen übergehen soll.

Bei der ersten Fraktion bis 120° destilliert das Benzol über. Erfahrungsgemäß entsprechen 3,4 ccm = 4 Proz. Benzol.

Die zweite Fraktion ist bis 200° fortzusetzen.

Die dritte Fraktion, von 200—270°, umfaßt den Anteil, in welchem man auch in dem für die Waschung gebrauchten Öl die Hauptmenge des Naphthalins zu erwarten hat. Dieser Anteil soll deshalb möglichst gering sein und normengemäß 8 Vol.-Proz. jedenfalls nicht überschreiten.

Das Destillat der zwei letzten Fraktionen darf, 1 Stunde lang auf 0° abgekühlt, kein festes Naphthalin ausscheiden.

Verfasser verwendet aus Gründen, die bei der Destillationsprobe des gebrauchten Waschöls besprochen werden sollen, den vorbeschriebenen Apparat nicht, sondern anstatt seiner einen einfachen, 150 ccm fassenden Siedekolben mit Luftkühlrohr, genau wie für die Siedeanalyse des Gasöles (S. 233) beschrieben. Unter Wechsel der Vorlagen und kurzer Unterbrechung der Destillation werden 2 Fraktionen abgesondert: Die erste bis 200° ist als Leuchtkraft erhaltendes Öl anzusprechen; die zweite von 200—270° gilt auch hier als der Naphthalinträger. Sie darf in der Kälte kein Naphthalin ausscheiden.

b) Absorptionsfähigkeit gegen Naphthalin.

Verfasser löst etwa 90 g Naphthalin in etwa 300 g des zu prüfenden Öles in einer Flasche unter Erwärmung auf, kühlt ab und läßt das Gemisch in einem Wasserbad von 17° C über Nacht stehen. Dann

---

[1]) Die Apparatur ist zum Selbstkostenpreis erhältlich vom Lieferanten des Öles, Jul. Roepert, Dessau.

wird das Öl von dem entstandenen Krystallbrei, den man auf einen Trichter mit Porzellansieb und darauf geschichteter Watte gebracht hat, abgenutscht. 100 ccm des so filtrierten Öles werden der vorbeschriebenen Destillation unterworfen, unter Beachtung der von 200 bis 270° entfallenden Fraktion, die im wesentlichen aus gelöstem Naphthalin besteht.

Beispiel: 100 ccm des mit Naphthalin gesättigten Öles ergaben bei der Destillation von 200—270° C 25,2 ccm; davon entstammten 0,5 ccm dem ursprünglichen Öl (nach a bestimmt); somit lösten 100 ccm Öl auf: $\frac{(25,2-0,5)\ 100}{100-(25,2-0,5)}$ = 32,8 Proz. Naphthalin.

c) Einfluß auf die Leuchtkraft des Gases.

Bemerkenswerte Unterschiede im Verhalten der Ölsorten stellte Verfasser fest, indem er Leuchtgas durch sog. Trockentürme streichen ließ, die mit dem zu prüfenden Öl, auf Holzwolle verteilt beschickt waren. Die Leuchtkraft des Gases wird nach S. 325 gemessen und in Vergleich gestellt zur Leuchtkraft des durch einen Umgang dem Brenner direkt zugeführten Gases, unter Nachprüfung des Gasverbrauches.

Beispielsweise wurde bei einem (als untauglich befundenen) Öl eine Schwächung der Leuchtkraft von 20,0 auf 11,6 HK, also um 42,0 Proz., festgestellt, während andere Proben (mit Benzolzusatz) sogar eine Lichtzunahme bewirkten.

II. Gebrauchtes Waschöl.

Das Öl im Naphthalinwäscher hat als gesättigt zu gelten, wenn die Fraktion von 200—270° C, die alles Naphthalin enthält, eine wesentliche Zunahme nicht mehr aufweist. Daher ist die Destillationsprobe das gewiesene Mittel zur Überwachung des Wäscherbetriebs, indem man eine der letzten Kammer entnommene Ölprobe in Untersuchung nimmt. Bei einiger Erfahrung wird man diese Prüfung nicht täglich vorzunehmen haben. Auch wird man sich nicht allzu streng an eine bestimmte Größe der sog. Naphthalinfraktion binden; häufig findet man als Grenze 25 Proz. angegeben, Verfasser hält sich an eine solche von 30 Proz., und bei Waschung des Gases aus Vertikalöfen kann man sogar noch weiter gehen, weil hier die nicht aus Naphthalin bestehenden Anteile vorwiegen.

Die Destillation von 100 ccm gebrauchtem Waschöl erfolgt genau nach den S. 348 für reines Öl angegebenen Vorschriften, doch besitzt hier nur die Fraktion von 200—270° C Interesse. Eine Schwierigkeit ergibt sich jedoch bei der Destillation in dem gebräuchlichen großen Kolben mit Zweikugelaufsatz infolge des nicht unerheblichen Wassergehaltes im Öl aus dem Wäscher (explosionsartiges Stoßen). Man begegnet dem durch Anwendung des vom Verfasser empfohlenen einfachen Siedekolbens, den man zum langsamen Anwärmen und Austreiben des Wassers erst über einer Asbestplatte mit etwa halber Flamme längere

Zeit erhitzt, wozu es keiner Aufsicht bedarf. Wenn das Thermometer auf 100° gestiegen ist, so kann mit der Destillation begonnen werden, indem man die Asbestplatte gegen ein grobes Drahtnetz austauscht und die Flamme (eines gewöhnlichen Bunsenbrenners) auf etwa 100 l/h verstärkt. Bei 200° hat Wechsel des vorgelegten Meßzylinders zu erfolgen, unter vorübergehender Unterbrechung der Destillation, die dann bis 270° wieder fortzusetzen ist. Im Kühlrohr abgeschiedenes Naphthalin läßt man durch Bestreichen des Rohres mit der Flamme auftauen, so daß es in die Vorlage fließt. Ablesung erfolgt nach Abkühlung dieser Fraktion, die übrigens in Wirklichkeit nur etwa zur Hälfte aus reinem Naphthalin besteht (vgl. den Tätigkeitsbericht des Verf. in Journ. f. Gasbel. 1907, S. 509). —

Nach Pannertz (Journ. f. Gasbel. 1905, S. 921) nimmt beim Gebrauch das spezifische Gewicht des Waschöles von 1,111 bis beispielsweise 1,060 ab, und es würde daher nach seinem Vorschlag diese Bestimmung gute Dienste für die Betriebsüberwachung leisten. Man muß aber das zu prüfende Waschöl vorher entwässern und auf eine bestimmte Temperatur bringen.

K. Teer.

Unter diesem Abschnitt sollen nur solche Teerprüfungen, an welchen die Gasfabrikation nach den Gesichtspunkten der Gewinnung, der eigenen Verwendung oder des Verkaufs Interesse hat, besprochen werden. Im übrigen ist auf den Abschnitt über „die Industrie des Steinkohlenteers" im vorliegenden Bande, S. 375, zu verweisen.

Einen Heber zur Probenahme von Teer hat Senger (Journ. f. Gasbel. 1902, S. 841) angegeben. Steife Proben, z. B. aus der Vorlage, sind vor der Verarbeitung durch gelindes Erwärmen zu verflüssigen und durchzumischen. Verkaufsproben werden am besten beim Abfüllen aus der Teerleitung genommen.

a) Spezifisches Gewicht.

Seine Ermittelung ist erwünscht z. B. zur Ausbeuteberechnung des in den Behältern gesammelten und der Raummenge nach gemessenen Teers. Sie erfolgt nach der S. 384 angegebenen Methode von Lunge.

b) Wassergehalt.

Da sich das Wasser aus dem Teer nur langsam abscheidet, so entzieht es sich beim Abziehen der Beobachtung meist vollkommen, was zu Beschwerden von seiten der Abnehmer führt. — Am einfachsten bestimmt man den Wassergehalt durch Destillation der mit Xylol verdünnten Probe. Als Destillationsvorrichtung verwendet Verfasser einen Schottschen Rundkolben von 700 ccm Inhalt, der in ein Sandbad bei etwa 1 cm Schichthöhe gebettet wird. Ein 60 cm langer Liebigscher Kühler ist mit dem Kolben durch ein Knierohr mittels gut dichtender

Korkstopfen verbunden. Über das freie Ende des Kühlrohrs wird ein senkrecht nach unten biegender Vorstoß geschoben und mittels eines Stückchens Kautschukschlauch gedichtet. Als Vorlage dient eine in 50 ccm geteilte verschließbare Meßröhre, die über der Teilung zu einer Kugel von etwa 400 ccm Inhalt aufgeblasen ist. Zum Versuch wiegt man etwa 100 g Teer in den Rundkolben ein, gießt 300 ccm Xylol dazu, löst den Teer durch Umschwenken auf und destilliert nun so lange, bis nahezu 300 ccm in die Vorlage übergegangen sind. Das überdestillierte Wasser setzt sich, auch soweit es an den Gefäßwänden haftet, unter der Xylolschicht ab, was durch gelegentliches Schütteln und dann wieder einige Zeit der Ruhe befördert werden kann[1]. — Das überdestillierte Xylol, verunreinigt durch leicht siedenden Teer, kann nach Trocknung über Kalk und Filtration wieder verwendet werden.

c) Freier Kohlenstoff.

Seine Menge läßt auf die Zersetzung des Gases bei der Destillation schließen. Sie ist am geringsten bei Teer aus Vertikalöfen und aus Kammeröfen. Die Bestimmung erfolgt nach der S. 384 angegebenen Methode von Krämer und Spilker, jedoch kommt Verf. unter der fünffachen Anilinmenge zur Auflösung und Abspülung des Teers nicht aus.

d) Naphthalin.

Bei der nachteiligen Wirkung des Naphthalins in Betriebsapparaten und Rohrnetz (vgl. S. 304 und 348) ist die Kenntnis seiner Menge im Teer oftmals erwünscht. Im Raumkühler Klönnes scheidet sich das Naphthalin großenteils mit dem Teer ab; seine Bestimmung kann also in diesem Falle zur Ermittelung des Wirkungsgrades dieser Art von Naphthalinreiniger dienen. Andererseits enthält z. B. Gas aus Vertikal- und Kammeröfen, und daher auch der abgeschiedene Teer, überhaupt wenig Naphthalin. — Seine Bestimmung erfolgt durch Destillation, Ausscheidung des Naphthalins in der Kälte, Pressung und Wägung.

e) Heizwert.

Bei niedrigem Verkaufswert wird der Teer nicht selten als Feuerungsmaterial verwendet, und ist unter diesen Umständen sein Heizwert von Bedeutung. Zu seiner Bestimmung verfährt Verf. genau wie bei der Heizwertbestimmung von Gasöl (S. 232).

Das Ergebnis einer nach vorstehenden Gesichtspunkten durchgeführten Teer-Untersuchung lautet beispielsweise: Spezifisches Gewicht: 1,231; Wasser: 5,6 %; freier Kohlenstoff: 28,2 %; Naphthalin (in wasserfreiem Teer): 17,5 %; oberer Heizwert: 8999 W. E.; unterer Heizwert: 8691 W. E.

[1] Förderlich wirkt auch vorhergehende Reinigung der Vorlage durch wenig starke Salpeter-Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen, jedoch ohne Alkohol und Äther.

L. Gaswasser.

Die in dem Gasbereitungssystem auftretenden wäßrigen Kondensate und Waschwässer, welche aus der Vorlage, den Kühlern und den Wäschern (Scrubbern) nach einer gemeinsamen Grube geleitet werden und in der Gesamtheit das „Gaswasser" (Rohgaswasser) ausmachen, enthalten so gut wie alles Ammoniak aus dem Rohgas (vgl. S. 297) und einen beträchtlichen Teil der Kohlensäure sowie des Schwefelwasserstoffs. Demgemäß ist das Gaswasser im wesentlichen als eine Auflösung von Ammoniaksalzen aufzufassen, bei welchen die kohlensauren und die schwefelwasserstoffsauren Verbindungen den Hauptanteil haben (meist $^9/_{10}$ vom gesamten Gehalt). Außer diesen beiden Salzen kommen in untergeordneten Mengen noch vor die Ammoniakverbindungen der Schwefelsäure, Thioschwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Rhodan-, Ferrocyan- und Cyanwasserstoffsäure. — Nach Art der genannten Salze macht man bezüglich des gesamten Ammoniakgehaltes im Gaswasser einen Unterschied zwischen fixem und schwach gebundenem Ammoniak. Letzteres umfaßt die Verbindungen mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, von welchen im Rohgaswasser sowohl die primären als auch die sekundären Salze vorkommen. Für die Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze hat das die Bedeutung, daß man sämtliches schwach gebundene Ammoniak durch bloße Destillation dampfförmig übertreiben und in der Vorlage an Mineralsäuren binden kann, während sich der Anteil an fixem Ammoniak nur nach Hinzufügen von Alkali bzw. Kalk abtreiben läßt. Anders, wenn man Salmiakgeist gewinnen will; in diesem Falle müssen vor der Destillation erst sämtliche Säureradikale an Kalk gebunden werden.

Unter Rohgaswasser verstehen wir im folgenden das bei der Gasfabrikation schlechthin als „Gaswasser" bezeichnete Produkt, wie es aus den verschiedenen Teilen des Apparatensystems, von der Vorlage bis zu den Reinigern, in der Ammoniakwassergrube zusammenläuft. Es enthält 1—3 Proz. NH_3 in Form von Salzen.

Konzentriertes Ammoniakwasser ist ein durch Destillation im Kolonnenapparat angereichertes Rohgaswasser mit 15 bis 25 Proz. NH_3 (teilweise in freiem Zustand), das namentlich von kleineren Gasanstalten bereitet wird für den Versand an Fabriken, die sich mit der Verarbeitung auf Salmiakgeist und Ammoniaksalze befassen.

Vorgewärmtes Gaswasser ist ein Zwischenprodukt der Verarbeitung des Rohgaswassers auf Salmiakgeist, ohne vorangegangene Anreicherung. Es enthält etwa bis 2 Proz. NH_3, großenteils in freiem Zustand (vgl. S. 357).

a) Dichte.

Spezifisches Gewicht. Bei gewöhnlichem Gaswasser ist das spez. Gewicht nur ausnahmsweise festzustellen; man wird sich vor-

kommenden Falles eines feinteiligen Aräometers bedienen. Um so wichtiger ist seine Ermittelung bei konzentriertem Gaswasser (vgl. unter c, 1, S. 355). Sie erfolgt wegen der Flüchtigkeit am besten durch Auswägen von 10 ccm einer vorher auf 15°C gebrachten Gaswasserprobe, ähnlich wie bei der Bestimmung des spez. Gewichts von Cyanschlamm, nach S. 346.

Grädigkeit. In Gasanstaltsbetrieben ist allgemein üblich, die Stärke des Gaswasers mittels der Bauméspindel zu beurteilen. Die Tätigkeit der Wäscher wird hiernach vornehmlich überwacht und geregelt. Rohgaswasser, insbesondere das von den Wäschern ablaufende, zeigt stets über 1 liegende spez. Gewichte, da das Ammoniak hier niemals in freiem Zustand, sondern in Form der sekundären, ausnahmsweise nur der primären Salze vorkommt. Man kann daher wohl im allgemeinen aus den Dichten des Rohgaswassers auf den Ammoniakgehalt schließen; das Unzulängliche für die genauere Bestimmung ergibt sich jedoch aus dem wechselnden Verhältnis, in welchem die primären und sekundären Salze, bei konzentriertem Gaswasser außerdem freies Ammoniak. nebeneinander vorkommen. Eine von Seidel [1]) aufgestellte Tabelle, in welcher die Ammoniakgehalte verschiedener Gaswässer zur Anschauung gebracht werden, die sich am Aräometer als gleichwertig erwiesen. zeigt deutlich die schwankenden Beziehungen zwischen Grädigkeit und Ammoniakgehalt.

Grade Baumé	2°	2,5°	3°	3,5°	4°	4,5°	5°	6°
Spez. Gewicht	1,01	1,02	1,02	1,02	1,03	1,03	1,04	1,04
Proz. NH_3 Minimum	1,16	1,30	1,63	1,87	2,55	2,79	3,67	3,74
- - Maximum	1,77	2,65	2,45	2,72	3,40	3,53		

(Über neuere Feststellungen vgl. Fischer, Journ. f. Gasbel. 1909, S. 279.)

Zur Messung nach Baumégraden wird im Handel eine besondere Spindel für Gaswasser geführt, mit Skala von 10 Teilen. Gaswasser vom ersten Wäscher im System zeigt beispielsweise 6° Bé, solches von einem folgenden 4° Bé, dasjenige aus einem dritten und letzten 0,6° Bé. Standardwäscher liefern Wasser in einer mittleren Stärke von ungefähr 4° Bé.

Es ist selbst für Messungen zur Betriebskontrolle unerläßlich, entweder die Gaswasserproben auf eine einheitliche Temperatur zu bringen oder die Meßergebnisse auf diese umzurechnen, da Temperaturunterschiede von beispielsweise $\pm$ 15° C, die gar nicht zu den Seltenheiten gehören, bei mittelstarkem Wasser einen Unterschied von $\mp$ 0,6° Bé bedingen. Eine vom Verfasser bearbeitete Tafel gestattet die Umrechnung auf einheitliche Temperatur mit Hilfe von Schaulinien.

Bei jeder weiteren Behandlung des Rohgaswassers — sei es durch sog. Konzentration, zum Anreichern und bequemeren Versand des Wassers, sei es durch Vorwärmen für die Verarbeitung auf Salmiakgeist — versagt die spez. Gewichtsbestimmung jeden Anhalt über die Stärke des Gaswassers. da sich in ihm das Verhältnis des leichten

[1]) Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 4. Aufl., Bd. II, S. 88.

Ammoniaks zu den schweren Bestandteilen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zugunsten des Vorwiegens von Ammoniak verschoben hat. In allen Fällen, wo es auf genaue Ermittelung des Ammoniakgehaltes ankommt, kann nur die Analyse entscheiden.

b) Schwach gebundenes und freies Ammoniak.

Die sehr einfache Bestimmung erfolgt durch direkte Titration mit Hilfe von Indikatoren, welche durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nicht beeinflußt werden. Als solche sind verwendbar: Methylorange (wäßrige Lösung, 1 ‰) oder Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1 : 200).

Zur Ausführung des Versuches läßt man 10 ccm des Gaswassers oder noch weniger, wenn dessen Grädigkeit 6° Bé überschreiten sollte, auf dem Boden eines Becherglases, das man vorher mit etwa $^1/_4$ l Wasser und 2 Tropfen eines der genannten Indikatoren beschickt hatte, ausfließen. Man titriert nun ohne Verzug mit N.-Salzsäure, unter Umrühren mit einem Glasstab. Man setze gegen Ende die Säure vorsichtig nur tropfenweise hinzu, da bei stark schwefelwasserstoffhaltigen Wässern der Indikator zerstört wird, sobald saure Reaktion eintritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch nicht, mehr als 10 ccm Gaswasser anzuwenden. 1 ccm N.-HCl = 0,01703 g NH_3. — Das Ergebnis wird zweckmäßig ausgedrückt in Gramm Ammoniak, bezogen auf 1 l Gaswasser.

Als flüchtiges Ammoniak ist streng genommen diejenige Menge anzusprechen, welche bei der Destillation des Gaswassers übergeht, und die demgemäß auf die nachfolgend (unter c) besprochene Weise, jedoch ohne Alkalizusatz, bestimmt wird. Nach Linder (vgl. S. 358) hört jedoch bei manchen Gaswässern die Entwicklung von flüchtigem Ammoniak infolge langsamer Zersetzung von org. stickstoffhaltigen Körpern überhaupt nicht ganz auf. Jedenfalls kann sein Betrag etwas größer sein. als dem Ergebnis der direkten Titration entspricht. Da die Bestimmung ohnedies nur orientierenden Wert besitzt, so wird man die einfachere titrimetrische Bestimmung immer vorziehen.

c) Gesamtammoniak.

1. Destillationsprobe. Für genauere Untersuchungen kann der gesamte Ammoniakgehalt in Gaswässern von verschiedenster Stärke, bis herab zu dem abgetriebenen Wasser der Ammoniaksalz- und Salmiakgeistfabrikation, nur durch Auskochen einer kleinen, mit Wasser zu verdünnenden Probe, Auffangen der Ammoniakdämpfe in titrierter Schwefelsäure und Zurückmessen des Überschusses ermittelt werden. — Von verschiedenen Seiten wird behauptet, daß bei der Entbindung vermittelst ätzender Alkalien auch aus gewissen stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Gaswassers Ammoniak gebildet, und daß dadurch das Resultat zu hoch ausfallen würde. Man verwendet daher zum Abtreiben oft Kalk oder Magnesia; Verfasser konnte jedoch in Über-

einstimmung mit Lunge (Steinkohlenteer und Ammoniak, II, S. 91) und Mayer-Hempel (Journ. f. Gasbel. 1908, S. 383) einen Unterschied bezüglich der auf die eine oder andere Art erhaltenen Ergebnisse nicht feststellen und gibt daher der einfacheren Anwendung von Alkali den Vorzug.

Die Destillationsvorrichtung besteht zweckmäßig aus einem 700 ccm fassenden Schottschen Rundkolben mit aufgesetztem Tropfenfänger und kurzem Liebigkühler; daran anschließend mittels winkeligen Vorstoßes, dessen Schnabel durch den Stopfen geht, ein Erlenmeyerkolben als Vorlage. Eine zweite Bohrung seines Stopfens trägt ein mit Geräteglasstücken gefülltes Chlorcalciumrohr. Durch dieses Rohr füllt man den Indikator (S. 354) und 30—50 ccm N.-Salzsäure in die Vorlage ein; es gewährt den Vorteil, während der Destillation ohne Ammoniakverlust weitere Säure nachfüllen zu können, wenn der Indikator umzuschlagen beginnnen sollte. — Nach diesen Vorbereitungen füllt man den Kochkolben zur Hälfte mit Wasser und läßt das zu prüfende Gaswasser, in der Regel 25 ccm, aus einer Pipette unter Wasser ausfließen. Sodann fügt man unverzüglich 2—3 ccm konz. Natronlauge hinzu, stellt die Verbindung her und destilliert bei starker Flamme bis auf einen Rest von etwa 100 ccm ab. Der Säureüberschuß wird, nachdem man das Chlorcalciumrohr durch einige starke Aufgüsse in die Vorlage ausgespült hat, mittels N.-Lauge zurücktitriert. 1 ccm Säureverbrauch entspricht 0,01703 g Ammoniak.

Im abgetriebenen Gaswasser, das bei der Verarbeitung auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist in Abfluß gerät, bestimmt man die rückständigen Anteile an Ammoniak, die bei richtigem Betrieb selten mehr als 0,1 g im Liter betragen werden, auf die nämliche Weise durch Destillation mit Alkali, indem man 500 ccm ohne Verdünnung zum Versuch nimmt unter Vorlage von 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure.

Konzentriertes Gaswasser erfordert wegen der Flüchtigkeit und wegen der hohen Konzentration, die jeden Fehler vergrößert, besondere Versuchsbedingungen. Die Probe wird erst auf eine Temperatur von 15° C gebracht. Davon verwendet man zur Destillation 10 ccm aus einer sehr genauen Pipette, die man von außen trocken wischt. In die Vorlage gibt man 100 ccm N.-Säure. — Da dieses hochwertige Produkt im Handel nach dem gewichtsprozentischen Ammoniakgehalt bewertet wird, so ist eine genaue Bestimmung des spez. Gewichts nach a, wobei man sich der vorbenutzten 10-ccm-Pipette zu bedienen hat, unerläßlich.

Analysenbeispiel. 10 ccm konz. Gaswasser vom spez. Gew. 1,0387 bei 15° C, destilliert wie angegeben, verbrauchte 100—13,6 = 86,4 ccm N.-Säure. Es enthält daher $\frac{86,4 \times 0,01703 \times 100}{10 \times 1,0387} = 14,17$ Proz. NH_3.

Destillation ohne Wasserkühlung. Das in Fabriklaboratorien häufig anzutreffende Verfahren der Ammoniakbestimmung durch direktes Einleiten der ungekühlten Dämpfe in N.-Schwefelsäure liefert nach des Verf. Erfahrung nur dann einwandfreie Ergebnisse, wenn

mindestens zwei hintereinandergeschaltete Vorlagen mit reichlichem Säureüberschuß vorgesehen werden. Ein Vorteil des Verfahrens ist dann aber nicht mehr vorhanden.

2. Knublauchs Ammoniakprober. Wenn Gaswasser mit Ätzkalk versetzt wird, so befindet sich in der Lösung das gesamte Ammoniak in freiem Zustand und außerdem noch so viel Ätzkalk, als dem Lösungsvermögen des Wassers entspricht. Kennt man also das letztere, so kann man durch Titration einer klaren filtrierten Probe mit Säure (nach Abzug der auf die Kalklösung entfallenden Menge) den Ammoniakgehalt ermitteln. Die Löslichkeit des Kalkes in Gaswasser ist nun allerdings eine andere als im gewöhnlichen Wasser; sie ist aber für gleiche Sorten ähnlich und muß nur ein für allemal bestimmt werden, um den Korrektionswert für fernere Untersuchungen abgeben zu können. Auf dem angedeuteten Prinzip fußend, hat Knublauch (Journ. f. Gasbel. 1883, 291 und 317) ein einfaches Verfahren und einen kleinen Apparat angegeben, den Ammoniakprober (Fig. 58), der in der Praxis des Gasanstaltsbetriebs immer noch Verwendung findet[1]). Zur Bestimmung werden 100 ccm Gaswasser in einem $\frac{1}{2}$-Liter-Meßkolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Mit dieser fünfmal verdünnten Flüssigkeit füllt man ein mit Stöpsel versehenes Fläschchen zu etwa $\frac{3}{4}$, gibt ein Stückchen gebrannten Kalk hinzu (etwa 5 g) und schüttelt gelegentlich während $\frac{1}{2}$ Stunde. Man filtriert und titriert nun je 50 ccm der klaren Lösung im Becherglase mittels besonders gestellter, dem Prober beigegebener Säure, die mit Rosolsäurelösung versetzt ist, und mit welcher man den Ammoniakprober bis zur Marke *M* gefüllt hatte. Jeder Teilstrich des Zylinders bezeichnet $\frac{1}{10}$ Proz. Ammoniak; der von Marke *M* bis zur Marke 0,0 freigelassene Raum entspricht derjenigen Säuremenge, die zur Absättigung des in Lösung gegangenen Kalkes erforderlich ist, und welche ein für allemal empirisch festgestellt wurde. Nach diesbezüglichen Versuchen verbraucht die von 50 ccm fünfmal verdünnten Gaswassers gelöste Kalkmenge 3,7 ccm Normalschwefelsäure; jedoch ist von Lubberger (Journ. f. Gasbel. 1899, 1) nachgewiesen worden, daß das Löslichkeitsvermögen des Gaswassers von verschiedener Herkunft gegenüber Kalk ein verschiedenes ist. Abgesehen hiervon genügt die Methode bei Reihen einzelner Bestimmungen desselben Wassers für Betriebskontrollen vollkommen. So wurden gefunden bei verschiedenen Proben Gaswasser:

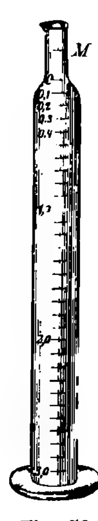


Fig. 58.

a) nach der Destillationsprobe	1,795	1,901	1,958	2,006	2,332	% NH_3
b) mittels des Ammoniakprobers	1,75	1,97	1,81	1,95	2,37	- -

[1]) Der Ammoniakprober mit allem Zubehör wird von Leybolds Nachfolger, Köln (Schildergasse), geliefert.

Zur Bestimmung des Gesamtammoniaks in abgetriebenem Gaswasser ist ein anders geeichter Prober mit zehnfach verdünnter Säure in Gebrauch.

3. Ermittelung des Gesamtammoniaks nach Lubberger (Journ. f. Gasbel. 1899. 1). Diese Methode setzt die Kenntnis des Gehaltes an fixem Ammoniak voraus, welcher für Gaswasser ein- und desselben Betriebes als konstant angenommen wird, und besteht im übrigen einfach in der Titration einer Probe nach dem unter b) S. 354 angegebenen Verfahren. Als Korrektionswert ist sodann nur noch der Gehalt an fixem Ammoniak hinzuzufügen, den man in einer Reihe von Versuchen durch Destillationsprobe im Verein mit der Titrationsprobe ermittelt hatte. — Dieser Weg kann nur für Gaswasser aus den Wäschern zu annähernd richtigen Ergebnissen führen. —

Die von manchen Autoren vorgeschlagene azotometrische Bestimmung des Ammoniaks, welche für Ammoniaksalze sehr gute Dienste leistet (vgl. S. 369), empfiehlt sich nach Donath und Pollak (Journ. f. Gasbel. 1897, S. 741) für Gaswasseruntersuchungen nicht.

d) Vollständige Analyse.

Man wird nur ausnahmsweise in die Lage kommen, eine Gesamtanalyse des Gaswassers vornehmen zu müssen. Immerhin kann eine solche von Interesse sein, namentlich im Hinblick auf die weitere Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist, wobei sich der Aufwand an Kalk nicht nach der Größe des Ammoniakgehaltes, sondern nach der Menge der sauren Radikale zu richten hat. — Erstmalig ist von Dyson [1]) der Gang einer vollständigen Gaswasseranalyse angegeben worden; er fand z. B. in einem Gaswasser von Leeds die in folgender Aufstellung unter a) bezeichneten Gehalte; Verfasser bestimmte die unter b) aufgeführten Gehalte in vorgewärmtem Gaswasser, berechnet als Gramm im Liter. (Weitere Analysen s. Journ. f. Gasbel. 1906, S. 20, 1908, S. 428 und 978.)

		a) Rohgaswasser nach Dyson	b) Vorgewärmtes Gaswasser nach Pfeiffer	
Ammoniumcarbonat	g/l	39,16	12,93	Darin gebundenes NH_3 = 6,42 g/l
Schwefelammonium	„	3,03	0,86	
Ammoniumthiosulfat	„	2,80	1,30	
Ammoniumsulfat	„	0,19	0,82	
Ammoniumchlorid	„	14,23	1,78	
Ammoniumsulfocyanid	„	1,80	1,74	
Ferrocyanammonium	„	0,41	0,34	
Gesamtammoniak	„	20,50	19,35	

[1]) Journ. f. Gasbel. 1884, S. 688, berichtet aus Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 229. Vgl. auch Cooke, ebenda 1901, S. 903.

Die Zusammensetzung ist schon bei Rohgaswasser, je nach Art der verwendeten Kohle, erheblichen Schwankungen unterworfen; Wasser aus verschiedenen Teilen des Apparatensystems zeigen unter sich naturgemäß die größten Verschiedenheiten, indem die schwerer flüchtigen Bestandteile mehr nach der Vorlage hin, die leicht flüchtigen nach den kälteren Teilen, insbesondere in den Wäschern, von dem Rohgas abgeladen werden.

Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69) untersuchte Gaswasser in Anlehnung an den von Dyson (a. a. O.) eingeschlagenen Analysengang. Am eingehendsten, man kann sagen in erschöpfender und vorbildlicher Weise sind die Methoden der Gaswasseruntersuchung in siebenjähriger Arbeit von Linder (Fortieth Annual Report on Alkali etc. Works, by the Chief Inspector, for 1903; London, Juli 1904, S. 31 ff.) durchforscht worden. Weitere Beiträge zur Gaswasseranalyse hat Feld (Journ. f. Gasbel. 1903, S. 561) geliefert. Alle die vorgenannten Arbeiten sind von Mayer u. Hempel zum Gegenstand einer gründlichen „kritischen Untersuchung“ gemacht worden (Journ. f. Gasbel. 1908, S. 381), so daß man heute jedenfalls Unklarheiten über diesen Gegenstand nicht mehr begegnen wird. Den nachstehenden Ausführungen ist das Beste aus diesen Arbeiten zugrunde gelegt, unter kurzer Nennung der vorbezeichneten Autoren.

1. **Gesamtammoniak.** Destillation nach S. 354 unter c).

2. **Schwach gebundenes bzw. freies Ammoniak.** Direkte Titration nach S. 354 unter b).

3. **Kohlensäure.** 50 ccm Gaswasser werden eingetragen in filtrierte klare Auflösung von Chlorcalcium in Ammoniakflüssigkeit, die sich in einem Erlenmeyerkolben befindet. Man läßt den Niederschlag von Calciumcarbonat bei verschlossenem Kolben über Nacht stehen, filtriert dann rasch und wäscht den Kolben samt Filtrat dreimal mit Wasser nach. Sodann übergießt man das Filter samt Niederschlag in einem Becherglas mit etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser, verrührt, setzt einen Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu und so viel ganz dünner ($^1/_{10}$ N.-) Salzsäure, bis die Flüssigkeit eben neutral erscheint. Man läßt nun etwa 20 ccm N.-Salzsäure hinzufließen und spült mit weiteren 5 ccm solcher Säure und Wasser den Kolben nach, in welchem der Niederschlag erfolgt war, da von dem letzteren ein kleiner Anteil an den Wänden festsitzt. Die im Becherglase vereinigte Flüssigkeit wird schwach erwärmt zur Zersetzung des Niederschlages, der Überschuß an Säure mit N.-Natronlauge zurücktitriert, unter Zusatz von Dimethylamidoazobenzol als Indikator. Dem Säureverbrauch nach entspricht 1 ccm = 0,022 g CO_2. (Pfeiffer).

Vorbeschriebene Methode ist von Mayer - Hempel bezüglich der Ergebnisse als gleichwertig mit der Linderschen befunden worden. Sie geben eine Kombination der beiden an ohne sichtlichen Vorteil.

4. **Chlorwasserstoffsäure.** 50 ccm Gaswasser werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Die Flüssigkeit wird mit Eisenvitriol- und Kupfervitriollösung versetzt, um Sulfocyanide niederzuschlagen, und wieder filtriert. Jetzt wird mit

Salpetersäure angesäuert und das Chlor mittels Silbernitratlösung ausgefällt. Der Niederschlag ist noch etwas verunreinigt durch Schwefelsilber, das sich aus der Zersetzung von Rhodanammonium gebildet hat. Er ist erst durch mehrmaliges Abgießen und Nachwaschen von der ursprünglichen Flüssigkeit zu trennen und mit Salpetersäure zu digerieren. Dann kann er weiter behandelt werden, um zur Wägung zu gelangen. 1 g AgCl = 0,2474 g Cl.

Auch diese Methode besteht nach Mayer-Hempel die Kritik gegenüber der Linderschen, welche indessen erst nach Festlegung weiterer Versuchsbedingungen einheitliche Ergebnisse lieferte.

5. Schwefelsäure. Man dampft 250 ccm Gaswasser auf etwa 10 ccm ein, setzt 2 ccm starke Salzsäure zu und verdampft zur Trockne, um Thiosulfat zu zerstören, zieht den Rückstand mit Wasser aus und bestimmt das Sulfat mit Baryumchlorid. Eine merkliche Oxydation des Thiosulfats findet hierbei nicht statt.

6. Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. Die Bestimmung nach Linder, von Mayer-Hempel nachgeprüft, gestaltet sich wie folgt.

1. Man verdünnt 10 ccm Gaswasser auf 500 ccm unter Ansäuerung mit Salzsäure und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke.

2. 10 ccm Gaswasser oder mehr (je nach dem Ausfalle von 1) setzt man zu überschüssiger ammoniakalischer Chlorzinklösung, die mit warmem Wasser auf ca. 80 ccm verdünnt ist, filtriert und wäscht mit Wasser von 40—50° gut aus. Auf dem Filter bleibt ZnS, das man in überschüssige, mit Salzsäure angesäuerte $^1/_{10}$ N.-Jodlösung spült; nach durch gutes Schütteln erfolgter vollständiger Lösung verdünnt man und titriert das Sulfid mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung. 1 ccm derselben = 0,0016 g Sulfidschwefel. Den Schwefel als Sulfit und Thiosulfat kann man nur gemeinsam bestimmen, indem man den als Sulfat, Rhodanür und Sulfid bestimmten vom Gesamtschwefel abzieht. Eine Trennung des Sulfits vom Thiosulfat im Gaswasser läßt sich durch keine Abänderung der Jod-Titrierung genau erzielen (Bericht für 1902, S. 73, und 1903, S. 35). Annähernd kann man jedoch durch Anwendung von gelbem Schwefelammonium zum Ziele kommen, das mit dem Sulfit unter Bildung von Thiosulfat reagiert: $(NH_4)_2S_2 + (NH_4)_2SO_3 = (NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2O_3$. Hierbei wird der Jodwert um 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung für je 0,032 g Sulfitschwefel verringert, da der Jodwert des Thiosulfats nur halb so groß wie der des entsprechenden Sulfits ist. Man bestimmt demnach a) den Gesamt-Jodwert der Lösung durch Titrieren von 10 ccm verdünntem und angesäuertem Gaswasser = A. b) Das Jod-Äquivalent des Sulfids durch ammoniakalische Zinklösung, wie oben beschrieben, = B. Dann ist A—B gleich dem Jodwert von Sulfit + Thiosulfat. c) Zu 10 ccm (oder mehr) Gaswasser setzt man einen Überschuß von frischem, gelbem Schwefelammonium (durch Digestion von gewöhnlichem mit Schwefelpulver bereitet,) läßt 5 bis 10 Minuten kalt stehen, fällt mit ammoniakalischem Chlorzink, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = C, wobei man das im Schwefelammonium schon vorhandene Thiosulfat abrechnet. C ist dann das

Äquivalent von der Hälfte des Sulfits + dem Thiosulfat, also Sulfit-Schwefel $= 2 \times 0{,}0016 \times (A - [B + C])$.

7. **Gesamt-Schwefel** (nach Linder). Man läßt 50 ccm des Gaswassers aus einer Bürette tropfenweise in Brom fließen, das mit schwacher Salzsäure überschichtet ist, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahiert den Rückstand mit kochendem Wasser und bestimmt das Sulfat durch Chlorbaryum. Phenolhaltige Gaswässer (von Koksöfen- und Hochöfen-Teeren) geben oft einen Niederschlag von bromierten Phenolen, der Schwefel einschließt und durch Aufschließen mit Kaliumcarbonat und Nitrat darauf untersucht werden muß. —

Polysulfid-Schwefel ist nie im Gaswasser gefunden worden; er würde mit dem Sulfit in Thiosulfat, mit dem Cyanür in Rhodan übergehen müssen.

8. **Rhodanwasserstoffsäure.** *α*) Fällungsmethode von Linder, nach der Überarbeitung von Mayer-Hempel. Sie beruht auf der Abscheidung von Kupferrhodanür durch schweflige Säure und Kupfervitriol: $2\,NH_4CNS + 2\,CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2 = 2\,CuCNS + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$. — 50 ccm Gaswasser werden zur Vertreibung der flüchtigen Bestandteile (CO_2, H_2S, NH_3, HCN) ausgekocht, noch warm mit wenig Eisenchlorid versetzt, nach dem Erkalten vom Berlinerblau unter dreimaligem Nachwaschen mit natriumsulfathaltigem Wasser abfiltriert. Man versetzt das Filtrat mit viel schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat und läßt bei verschlossenem Kolben 24 Stunden stehen, dann filtriert man den (weißen) Rhodanürniederschlag, wäscht ihn drei- bis viermal mit natriumsulfathaltigem Wasser aus und spritzt ihn in ein Becherglas. Man fügt 5 ccm konz. Salpetersäure hinzu und dampft auf dem Wasserbade ein. Die dem Filter anhaftenden Reste des Niederschlags werden mit verdünnter Salpetersäure durch Kochen ausgezogen und zur Hauptmenge gegeben. — Der Trockenrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Sodalösung und darauf mit Essigsäure im Überschuß versetzt. Sodann werden 20 ccm ½ N.-Jodkaliumlösung zugefügt, die Lösung auf höchstens 100 ccm verdünnt und mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titriert; 1 ccm entspricht 0,00581 g CNS.

β) Kolorimetrische Bestimmung. Angesichts der geringen Rhodanmengen im Gaswasser gibt Verfasser der kolorimetrischen Bestimmung den Vorzug und kommt dabei zu gut übereinstimmenden Werten (vgl. Journ. f. Gasbel. 1898, S. 70). Mayer-Hempel stellen damit beispielsweise 1,92 g/l fest (als Durchschnitt aus 3 Versuchen), gegen 1,82 g/l mit der Linderschen Jodmethode. — Zum Versuch werden 10 ccm Gaswasser mittels Chlorzinklösung entschwefelt und von Ferrocyansalz befreit, filtriert und auf ½ l verdünnt. Davon nimmt man 100 ccm (gleich 2 ccm Gaswasser) in ein Kolorimeterrohr von etwa 3 cm Weite und 22 cm Höhe, fügt 2 ccm 5 proz. Eisenchloridlösung und 2 ccm Salzsäure hinzu. In ein gleiches Kolorimeterrohr gibt man die gleichen Reagenzmengen, verdünnt mit Wasser und läßt aus einer Bürette so viel einer $^1/_{100}$ N.-Rhodanammoniumlösung hinzufließen, bis

Gleichheit der Rhodaneisentönungen hergestellt ist. 1 ccm Verbrauch entspricht 0,000581 g CNS = 0,000761 g NH_4CNS.

Über die Anwendung der von Feld angegebenen Destillationsmethode (vgl. S. 344) auf Gaswasseruntersuchung vgl. Mayer-Hempel, Journ. f. Gasbel. 1908, S. 408.

9. **Ferrocyanwasserstoffsäure.** Linder lehnt sich an das Feldsche Verfahren der Cyanbestimmung in Reinigungsmasse (S. 341) an. Mayer-Hempel erkennen das Verfahren als gut an, sie vereinfachen es aber, mit dem Erfolg gleichfalls guter Übereinstimmung der Ergebnisse, indem sie wie folgt arbeiten. 250 bzw. 500 ccm Gaswasser werden in einem zu bedeckenden Becherglas mit Schwefelsäure gerade angesäuert, und mit Eisenammoniakalaun bis zur dauernden Rotfärbung versetzt. Man erwärmt auf 60°, kühlt wieder ab und sammelt das ausgeschiedene Berlinerblau auf einem Faltenfilter, woselbst es drei bis viermal mit natriumsulfathaltigem Wasser ausgewaschen wird. Niederschlag samt Filter gibt man in den zur späteren Destillation bestimmten Kolben, gibt 5 ccm 8 N.-Natronlauge, später 35 ccm 3 N.-Magnesiumchloridlösung hinzu, und verfährt im übrigen genau wie S. 341 beschrieben.

10. **Cyanwasserstoffsäure.** Ihre Anwesenheit in Gaswasser ist nach dem Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69) zweifelhaft; jedenfalls ist sie nach Carpenter (Journ. of Gaslight, vgl. Journ. f. Gasbel. 1906, S. 1105) in älterem Gaswasser nicht mehr enthalten. Jedoch erhält man oft meßbare Mengen Cyan durch Destillation mit Bleinitrat nach Feld: $Pb(NO_3)_2 + 2\,KCN + 2\,H_2O = Pb(OH)_2 + 2\,KNO_3 + 2\,HCN$, welchem Verfahren auch Linder und Mayer-Hempel folgen: 250 ccm Gaswasser werden mit einer äquivalenten Menge Bleinitratlösung (20 proz., berechnet entsprechend H_2S usw.) nach S. 341 destilliert.

M. Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak.

I. Auf die Fabrikation Bezügliches[1]).

a) Wirkungswert des Kalkes.

Bei der Verarbeitung von Gaswasser auf Salmiakgeist ist es zunächst für einen sparsamen Betrieb von Wichtigkeit, den Gehalt des gebrannten Kalkes an wirksamen Bestandteilen zu ermitteln. Es kommt hierbei weniger darauf an, die Gesamtmenge an Calciumoxyd durch vollständige Analyse zu bestimmen (wofür es verschiedene Wege gibt; vgl. auch Bd. I, S. 508 und Bd. II, S. 141), da der Ätzkalk in mehrfacher Form vorkommen kann, in welcher er kaum oder nur träge zur Wirkung gelangt. So kann z. B. der durch Wasseranziehung aus der Luft teilweise hydratisierte Ätzkalk seine gesamte Basizität noch besitzen, allein er vermag sie dem Gaswasser gegenüber nicht mehr im vollen Umfange zur Wirkung

[1]) Vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69 u. 113; ebenda 1900, S. 89; ebenda 1903, S. 1.

zu bringen, da er sich beim Ablöschen nicht genügend fein verteilt, und da sich so die kleinen Klümpchen sofort mit einer Hülle von Calciumcarbonat umgeben, welche die weitere Wirksamkeit schwächt oder ganz unterbindet.

Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69 und 113) bestimmt den wirksamen Ätzkalk auf folgende Weise. Eine größere Durchschnittsprobe des Stückkalkes wird am besten im Lagerraum selbst (in Anbetracht der Trockenheit desselben) in bohnengroße Stücke zerschlagen, etwa mittels einer Betonramme; davon wird das eigentliche Durchschnittsmuster zur Untersuchung im Laboratorium genommen. — Es werden 70 g dieser Probe in etwa ¾ L. Wasser geschüttet, das man in einem geräumigen emaillierten Kessel mit Deckel zum Kochen erhitzt hat. Die Flamme wird sogleich entfernt, da jetzt die Löschung des Kalkes mit großer Energie vonstatten geht. Wenn sich der Inhalt etwas abgekühlt hat, wird er in eine starkwandige 1-L.-Meßflasche gegeben, nach vollständiger Abkühlung zum Liter aufgefüllt und gut gemischt.

Von dieser Kalkmilch wird eine Probe unter Beachtung der folgenden Maßnahmen titriert. Man entnimmt der fortwährend in Bewegung zu haltenden Flasche 20 ccm Kalkmilch mittels einer Pipette, deren Spitze abgeschnitten ist, und deren Marke entsprechend verlegt wurde (s. Bd. I, S. 508 Fig. 150). Die Probe läßt man in ein Bechergläschen fließen und spült die Pipette mit Wasser nach. Dann fügt man so viel Phenolphtaleinlösung hinzu, daß starke Rötung eintritt, und titriert nun unverzüglich mit N.-Salzsäure, die man unter stetigem Umschwenken des Becherglases hinzufließen läßt; anfangs rasch, dann langsamer und mehr tropfenweise, bis die Rotfärbung erstmalig verschwindet. Die bis dahin verbrauchte Säuremenge kann als Maßstab gelten für den leichter reaktionsfähigen Kalk; man notiert also den Stand an der Bürette. Da die Rotfärbung aber wiederkehrt, so titriert man weiter, indem man je ½ ccm Säure auf einmal hinzufließen läßt und wartet, bis sich wieder alkalische Reaktion zeigt. Tritt diese zum Schluß auch nach 5 Minuten nicht wieder ein, so gilt die Titration des gesamten wirksamen Kalkes als beendigt. Wie leicht nachzurechnen ist, entspricht hier 1 ccm N.-Säure gerade 2 Proz. Calciumoxyd.

Es wurden beispielsweise auf vorbeschriebene Weise verbraucht: bis zur erstmaligen Entfärbung des Indikators 46,7 ccm N.-Salzsäure, bis zur über 5 Min. anhaltenden Auslöschung desselben 47,6 ccm; so entspricht dies einem Gehalt an

leicht	wirksamem Ätzkalk	=	93,4 Proz.
gesamtem	- -	=	95,2 -

Je älter der Kalk, um so weiter liegen nach obigem die für leicht wirksamen und gesamten Ätzkalk gefundenen Werte auseinander.

b) Bemessung des Kalkzusatzes bei Gaswasserdestillation.

Bei der Destillation des Gaswassers mit Kalk behufs Gewinnung von Salmiakgeist ist der Kalkzusatz derart zu bemessen, daß sämtliche Säureradikale gebunden werden. Bei Rohgaswasser, in welchem vorwiegend primäre Ammoniumsalze vorkommen, jedenfalls aber kein freies Ammoniak, würde daher zur Umsetzung eine dem Gehalt an Gesamtammoniak ungefähr äquivalente Kalkmenge erforderlich. In

dieser Hinsicht wäre also ein von Knublauch (Journ. f. Gasbel. 1883. S. 584) vorgeschlagenes Verfahren richtig, wonach der Kalkzusatz mittels eines dem Ammoniakprober Fig. 58 (S. 356) nachgebildeten Zylinders bemessen wird, dessen Gradteilung die für 1 ccm Gaswasser erforderliche Kalkmenge in Kilogramm direkt abzulesen gestattet.

Man ist indessen bei der Salmiakgeistfabrikation ziemlich allgemein dazu übergegangen, das Gaswasser vor dem Kalkzusatze vorzuwärmen, was den Zweck hat, einen großen Teil der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs abzutreiben unter relativer Anreicherung des Ammoniaks, welches von dem Wasser stärker zurückgehalten wird als die verunreinigenden flüchtigen Säuren. Wie Verfasser anderwärts gezeigt hat, entweicht hierbei erheblich mehr von diesen sauren Gasen, als zur bloßen Verwandlung der Ammoniaksalze aus primären in sekundäre Verbindungen erforderlich wäre; derart, daß nach geeigneter Vorwärmung tatsächlich ein großer Überschuß von freiem Ammoniak — beiläufig 2/3 vom Gesamtgehalt — vorhanden ist, welches also zur weiteren Isolierung keinen Kalk mehr bedarf.

α) Berechnung auf Grund der Gaswasseranalyse. Sicheren Aufschluß über die im vorgewärmten Gaswasser noch abzusättigenden Valenzen ergibt nach dem Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69) die vollständige Analyse. Die anzuwendende Kalkmenge berechnet sich dann einfach nach der Menge des gebundenen Ammoniaks (17 NH_3 : 28 CaO), die z. B. nach dem S. 357 Reihe b, verzeichneten Analysenbefunde nur 6,42 g im L. beträgt (gegen 12,93 g freien Ammoniaks). Man braucht also, wenn z. B. 87 proz. Kalk zur Verfügung steht, theoretisch für 1 cbm dieses Gaswassers $6{,}42 \frac{28 \cdot 100}{17 \cdot 87} = 12{,}2$ kg Kalk. —

Es bedarf jedoch nicht unbedingt der Kenntnis der ganzen Analyse des Gaswassers, um die mit Kalk abzusättigenden Valenzen zu erfahren. Aus einer einfachen Überlegung ergibt sich, daß

a) je 17 Tl. fixes Ammoniak gebrauchen 28 Tl. Kalk zur Entbindung
b) je 22 Tl. Kohlensäure - 28 Tl. - - Bindung
c) je 34 Tl. Schwefelwasserstoff - 56 Tl. - - Bindung,

wonach sich der Kalkverbrauch für 1 cbm Gaswasser schon an der Hand einer entsprechenden Teilanalyse berechnen läßt. Bestimmt man nämlich und bezeichnet in Prozent: Ng den Gehalt an gesamten Amoniak; Ns das schwach gebundene bezw. freie Ammoniak; somit Ng — Ns das fixe Ammoniak; ferner C die Kohlensäure und S den Schwefelwasserstoff; kennt man noch n (den Prozentgehalt des Kalkes an wirksamem Ätzkalk), so sind auf je 1 cbm Gaswasser zu geben:

$$\left[\frac{28}{17}(Ng - Ns) + \frac{28}{22}C + \frac{56}{34}S\right] \times 10 \times \frac{100}{n};$$

oder gekürzt und abgerundet [1]):

---

[1]) Multiplikation der inneren Glieder des Ausdrucks mit $\frac{17 \cdot 22}{28}$, der äußeren mit $\frac{28}{17 \cdot 22}$.

$$\left[22\,(Ng - Ns + S) + 17\,C\right] \frac{75}{n} \text{ kg Kalk.}$$

Diese Berechnung ist den folgenden praktischen Beispielen zugrunde gelegt, wobei zum Vergleich auch der auf Rohgaswasser benötigte Kalk (mit 74 Proz. CaO) sich berechnet findet.

	Gaswasser I		Gaswasser II	
	a) Roh-gaswasser	b) vor-gewärmt	a) Roh-gaswasser	b) vor-gewärmt
Ammoniak, gesamt (Ng)	2,68%	1,97%	2,33 %	2,10%
- schwach geb. (Ns) . . .	2,38 -	1,75 -	2,10 -	1,92 -
Kohlensäure (C)	2,20 -	0,52 -	2,19 -	0,79 -
Schwefelwasserstoff (S)	0,15 -	0,06 -	0,186-	0,113-
1 cbm Gaswasser braucht Kalk (74%)	47,9 kg	15,2 kg	46,9 kg	20,1 kg
Auf je 1% NH_3 sind erforderlich .	17,9 -	7,7 -	20,1 -	9,6 -

(Aus den für 1 Proz. Ammoniak erforderlichen Kalkmengen geht der Vorteil der Vorwärmung gleichzeitig augenscheinlich hervor.)

β) Ermittelung des Kalkzusatzes durch Destillationsprobe (Methode des Verfassers; Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69). Das einfache technische Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine abgemessene Menge Gaswasser mit einem bestimmten Volumen Kalkmilch von bekanntem Gehalt gekocht wird, bis sämtliches Ammoniak ausgetrieben ist; sodann titriert man den Überschuß an nicht verbrauchtem Ätzkalk mit N.-Salzsäure und Phenolphtalein zurück, ganz ähnlich. wie bei der Gehaltsbestimmung des Kalkes nach S. 362 verfahren wurde. Zur Ausführung des Versuches bringt man mittels der 20-ccm-Pipette 2 Füllungen Kalkmilch, entsprechend 2,8 g Kalk, in einen Kolben (bei direkter Titration dieser Probe würde jedem ccm Normalsäure 1 Proz. Calciumoxyd entsprechen). Dann läßt man von der Probe hinzufließen: 25 bis 50 ccm, wenn es sich um Rohgaswasser, 100 ccm, wenn es sich um vorgewärmtes Gaswasser handelt. Man verdünnt den Kolbeninhalt auf etwa 200 ccm und erwärmt unter Umschütteln über freier Flamme, bis das Sieden beginnt. Dann läßt man bei kleiner Flamme ½ bis ¾ Stunden lang weiter kochen, bis alles Ammoniak fort ist. Die Flüssigkeit wird jetzt abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Phenolphtalein bis zur starken Rotfärbung versetzt, worauf man den Kalküberschuß mit N.-Salzsäure zurücktitriert. 1 ccm N.-HCl = 0,02805 g CaO.

Es wurden beispielsweise bei derartiger Behandlung eines vorgewärmten Gaswassers mit 74 proz. Kalk zurückgebraucht: 41,3 ccm N.-Salzsäure, entsprechend einem Überschuß von $41{,}3 \times 0{,}02805 \frac{100}{74} = 1{,}565$ g Kalk zu 74 %. Es waren

angewandt	2,800 g Kalk
Überschuß	1,565 „ „
somit Verbrauch	1,235 g Kalk;

d. h. auf 1 cbm vorgewärmtes Gaswasser sind 12,4 kg Kalk erforderlich.

Kontrollversuche dieser einfachen Methode neben den unter α) bezeichneten Bestimmungsarten haben die Zuverlässigkeit der technischen

Methode bestätigt. Beispielsweise wurde der auf 1 cbm eines vorgewärmten Gaswassers nötige Kalkaufwand an der Hand der vollständigen Analyse zu 14.3 kg berechnet, auf Grund der Bestimmungen von fixem Ammoniak (Ng—Ns), Schwefel (S) und Kohlensäure (C) nach der auf S. 364 gegebenen Formel zu 14.7 kg und endlich mittels der Destillationsprobe zu 14,4 kg.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß man im praktischen Betrieb den Kalkzusatz etwas höher nimmt, als das Untersuchungsergebnis verlangen würde. Doch ist dieser Mehraufwand nicht erforderlich im Hinblick auf den Schwefelwasserstoffgehalt des Gaswassers, der nach Angaben fast aller Lehrbücher nur durch einen Überschuß von Kalk vollständig zurückgehalten werden könne. Wie Verfasser nachgewiesen hat, geht Schwefelwasserstoff auch bei größtem Kalküberschuß mit den abdestillierenden Dämpfen über, er gelangt jedoch nicht bis in das fertige Produkt (vgl. Journ. f. Gasbel. 1903. S. 1).

II. Reiner Salmiakgeist.

a) Dichte.

Diese wird nach dem Aräometer angegeben. Salmiakgeist des Handels zeigt etwa das spez. Gew. 0,91 bei 15° C, entsprechend 25 Proz. NH_3; die offizinelle Lösung (Liquor ammonii caustici) vom spez. Gew. 0.96 enthält etwa 10 Proz. NH_3; stärkster Salmiakgeist, für Eisfabrikation begehrt („Eissalmiak“), wird bis zur Stärke vom spez. Gew. 0,87 (bei 12° C), entsprechend 38,4 Proz. NH_3, hergestellt.

Die genaueste Bestimmung der spezifischen Gewichte von reiner Ammoniakflüssigkeit rührt von Lunge und Wiernik her (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 181) und hat zu umstehender Tabelle geführt.

b) Anorganische Verunreinigungen.

Als solche kommen in Betracht: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wenn es bei der Destillation an Kalk fehlte; Chlor, Kalk, die als Bestandteile des Kühlwassers bei undichten Apparaten zu dem reinen Wasser in den Absorptionsgefäßen gelangt sein konnten: Eisen, Kupfer, in Spuren, schon von der Bereitung des destillierten Wassers herrührend. Man prüft demgemäß der Reihe nach qualitativ mit folgenden Regaenzien: ammoniakalische Bleiacetatlösung, Chlorcalcium, Gemisch von Essigsäure und Silberlösung, Oxalsäurelösung, Schwefelammonium, Rhodanammonium. — Vom Salmiakgeist des Handels kann verlangt werden, daß er von den genannten Verunreinigungen frei ist, daß er somit als „chemisch rein“ gelten kann.

c) Empyreumatische Bestandteile.

Pyridinartige Körper, welche dem Salmiakgeist schlechten Geruch erteilen, und welche auch das mitunter auftretende Nachdunkeln der ursprünglich klaren Flüssigkeit verschulden sollen, fehlen selten voll-

kommen. Sobald sie in dem Produkt in erhöhtem Maße auftreten, muß zur Reinigung der Kohlenfilter des Fabrikationssystems geschritten werden, welche das Empyreuma aus den Ammoniakdämpfen absorbieren. Es erscheint daher schon in dieser Hinsicht eine häufige Kontrolle des Produktes angezeigt.

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C.

Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°
1.000	0.00	0.0	0.00018	0.940	15.63	146.9	0.00039
0.998	0.45	4.5	0.00018	0.938	16.22	152.1	0.00040
0.996	0.91	9.1	0.00019	0.936	16.82	157.4	0.00041
0.994	1.37	13.6	0.00019	0.934	17.42	162.7	0.00041
0.992	1.84	18.2	0.00020	0.932	18.03	168.1	0.00042
0.990	2.31	22.9	0.00020	0.930	18.64	173.4	0.00042
0.988	2.80	27.7	0.00021	0.928	19.25	178.6	0.00043
0.986	3.30	32.5	0.00021	0.926	19.87	184.2	0.00044
0.984	3.80	37.4	0.00022	0.924	20.49	189.3	0.00045
0.982	4.30	42.2	0.00022	0.922	21.12	194.7	0.00046
0.980	4.80	47.0	0.00023	0.920	21.75	200.1	0.00047
0.978	5.30	51.8	0.00023	0.918	22.39	205.6	0.00048
0.976	5.80	56.6	0.00024	0.916	23.03	210.9	0.00049
0.974	6.30	61.4	0.00024	0.914	23.68	216.3	0.00050
0.972	6.80	66.1	0.00025	0.912	24.33	221.9	0.00051
0.970	7.31	70.9	0.00025	0.910	24.99	227.4	0.00052
0.968	7.82	75.7	0.00026	0.908	25.65	232.9	0.00053
0.966	8.33	80.5	0.00026	0.906	26.31	238.3	0.00054
0.964	8.84	85.2	0.00027	0.904	26.98	243.9	0.00055
0.962	9.35	89.9	0.00028	0.902	27.65	249.4	0.00056
0.960	9.91	95.1	0.00029	0.900	28.33	255.0	0.00057
0.958	10.47	100,3	0.00030	0.898	29.01	260.5	0.00058
0.956	11.03	105.4	0.00031	0.896	29.69	266.0	0.00059
0.954	11.60	110.7	0.00032	0.894	30.37	271.5	0.00060
0.952	12.17	115.9	0.00033	0.892	31.05	277.0	0.00060
0.950	12.74	121.0	0.00034	0.890	31.75	282.6	0.00061
0.948	13.31	126.2	0.00035	0.888	32.50	288.6	0.00062
0.946	13.88	131.3	0.00036	0.886	33.25	294.6	0.00063
0.944	14.46	136.5	0.00037	0.884	34.10	301.4	0.00064
0.942	15.04	141.7	0.00038	0.882	34.95	308.3	0.00065

Durch Eintauchen eines Stückes Filtrierpapier in den zu prüfenden Salmiakgeist kann man nach Verflüchtigung des Ammoniaks den empyreumatischen Geruch wahrnehmen; in kurzer Zeit verfliegt jedoch auch dieser. — Viel deutlicher tritt der Geruch in die Erscheinung, wenn man eine kleine Flüssigkeitsprobe mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Verfasser gibt zu der Probe Lackmustinktur, übersäuert um ein weniges und wirft dann etwas Schlämmkreide in die Flüssigkeit, welche den Säureüberschuß bindet.

Nach Wittstein (Dingl. polyt. Journ. 213, 512) weist man teerige Stoffe bzw. organische Basen im Salmiakgeist nach durch tropfen-

weises Hinzufügen desselben zu Salpetersäure, die mit 1/4 ihres Volumens durch Wasser verdünnt ist. Es tritt eine rosenrote Färbung auf, die jedoch bei weiter fortgesetztem Hinzutröpfeln bis zur Neutralisation wieder verschwindet.

Zur quantitativen Bestimmung von Pyridin werden nach Pennock und Morton (Chem. Zentralbl. **1902**, I, 1180) 100 ccm der Probe mit Schwefelsäure (1 : 5) und 1 Tropfen Methylorange unter Kühlung genau neutralisiert. Man destilliert in eine 30 ccm Wasser enthaltende Vorlage, bis sich daselbst nahezu wieder 100 ccm befinden. Das auf 10° abgekühlte Destillat wird mit Phenolphtalein und sodann mit Quecksilberchloridlösung versetzt bis zur Entfärbung und noch weiter mit 4 Tropfen dieser Lösung; es wird dadurch vorhandenes Ammoniak als „Präzipitat" gefällt. (Phenolphtalein wird nur durch Ammoniak, nicht durch Pyridin gerötet.) Man filtriert und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Säure; 1 ccm = 0,0079 g Pyridin.

d) Organische Stoffe, außer Pyridin.

Nach Pennock und Morton, a. a. O., werden 10 ccm Salmiakgeist im Erlenmeyerkolben mit 20 ccm $^1/_{50}$ N.-$K_2Cr_2O_7$ und 50 ccm Schwefelsäure (1 : 3) versetzt, 20 Minuten gelinde gekocht und, wenn nötig, auf 50 ccm aufgefüllt. Nach dem Abkühlen wird $^1/_{50}$ N.-Ammoniumferrosulfat im Überschuß zugefügt und mit $^1/_{50}$ N.-$KMnO_4$ zurücktitriert. Die verbrauchten ccm $K_2Cr_2O_7$ und $KMnO_4$ werden addiert, Ammoniumferrosulfat und die in einem blinden Versuch gebrauchten ccm $K_2Cr_2O_7$ abgezogen. Das Ergebnis wird in verbrauchten ccm $^1/_{100}$ N.-$K_2Cr_2O_7$ für 100 ccm Salmiakgeist angegeben.

Verfasser hat eine weitgehende Beziehung zwischen Gehalt an organischen Stoffen und Empyreumageruch des Salmiakgeistes festgestellt. Er bestimmt daher die ersteren für die Betriebskontrolle nach einem abgekürzten Verfahren: 10 ccm der Probe werden mit 30 ccm Schwefelsäure (1 : 5) und 10 bzw. 20 ccm $^1/_{100}$ N.-Permanganat versetzt, 5 Minuten lang schwach gekocht, mit 10 ccm $^1/_{100}$ N.-Oxalsäure entfärbt und dann wieder mit Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung nachtitriert. Der gesamte Permanganatverbrauch, vermindert um die 10 ccm Oxalsäure, gilt als Ausdruck für organische Substanz. Verfasser fand diesen bei Salmiakgeist des Handels zwischen 0,5 und 22 schwankend.

III. Flüssiges Ammoniak (s. Bd. I, S. 644).

N. Ammoniumsalze.

Die Verarbeitung von Gaswasser, insbesondere von konzentriertem Gaswasser auf Ammoniaksalze erfolgt fast ausschließlich in besonderen chemischen Fabriken, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammons, das auch in Gasanstalten in großer Menge hergestellt wird, derart, daß

manche Werke ihre gesamte Gaswasserproduktion auf Sulfat verarbeiten. Von technischen Präparaten kommen in Betracht: Ammoniumsulfat, Chlorammonium, salpetersaures Ammonium. Ammoniumcarbonat, Rhodanammonium [1]).

Einige andere Ammoniumpräparate werden für den Laboratoriumgebrauch in kleineren Mengen hergestellt; so das oxalsaure, chromsaure, vanadinsaure, molybdänsaure, phosphorsaure Salz.

Die Untersuchung der Ammoniumsalze hat sich in erster Linie auf Ermittelung des Ammoniakgehaltes zu erstrecken, auf welchen es bei einigen Präparaten allein ankommt, so bei dem zu Düngerzwecken dienenden Sulfat und bei dem Carbonat. Bei anderen ist auch der Säurebestandteil zu bestimmen, der von Bedeutung ist bei dem Nitrat, das zur Fabrikation von Sprengstoffen dient, ferner bei dem in der Färberei gebrauchten Rhodansalz und etwa noch bei dem Chlorid. Bei zerfließlichen oder verwitternden Salzen wird man noch den Feuchtigkeitsgehalt ermitteln.

Um auf die gewöhnlichen Verunreinigungen technischer Präparate zu prüfen — Unlösliches in Wasser, Schwefelsäure oder Salzsäure, Kalk, organische Substanzen —, löst man 50 g in Wasser auf, sammelt das Unlösliche auf einem Filter, welches gegen ein gleich schweres zweites Filter tariert ist, und wiegt nach dem Trocknen. Das Filtrat wird zum Liter verdünnt; je 250 ccm desselben dienen zur Bestimmung gelegentlicher Verunreinigungen durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und durch Kalk. Findet man mehr SO_3 oder Cl, als das gefundene CaO zu binden vermag, so verrechnet man den Überschuß auf Ammoniaksalz. Umgekehrt würde vorhandener Kalküberschuß als Chlorcalcium bzw. Gips anzusprechen sein. — Ebenfalls 250 ccm der Versuchslösung werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und mit einer etwa 0,1 proz. Permanganatlösung zur Ermittelung der organischen Substanz titriert. Man kann annehmen, da es ja nur auf Vergleichswerte ankommt, daß 1 Gewichtsteil Permanganat 5 Gewichtsteile organische Substanz oxydiert. — Schließlich ist noch das Augenmerk zu richten auf gewisse spezifische Verunreinigungen der einzelnen Salze, deren Untersuchung auf die wichtigsten Bestandteile im übrigen sich wie folgt gestaltet.

a) Ammoniumsulfat.

Das Salz kommt fast immer in etwas feuchtem Zustand in den Handel, oft auch noch etwas sauer und schwach gefärbt durch Spuren von organischen Basen.

---

[1]) Ammoniumsuperphosphat, welches etwa $1^1/_2$ Jahrzehnt hindurch in mehreren Gasanstalten als Nebenprodukt bei der Gasreinigung gewonnen und zu Düngerzwecken verkauft wurde, hat seine Bedeutung mit dem Sinken der Ammoniakpreise verloren.

1) Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C [1]).

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

2) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden auf einem Uhrglas 2 Stunden lang bei 110° C getrocknet und dann zurückgewogen.

3) Ammoniakgehalt. α) Bestimmung durch Destillation erfolgt nach den für Gaswasseruntersuchung S. 354 gegebenen Regeln. Zur Gewinnung einer guten Durchschnittsprobe werden 10 g Sulfat in Wasser gelöst und auf $^1/_2$ L. verdünnt. Hiervon werden 50 ccm — entsprechend 1 g Substanz — in den Destillierkolben gebracht, etwa auf das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt und nach Hinzufügen von 2 bis 3 ccm Natronlauge destilliert. In der Vorlage befinden sich 20 ccm N.-Säure, deren Überschuß nach dem Versuch mit N.-Natronlauge zurücktitriert wird. 1 ccm N.-Säure = 0,01703 g NH_3.

Reines Ammoniumsulfat enthält 25,78 Proz. Ammoniak; 1 g davon braucht daher $\frac{0,2578}{0,01703} = 15,13$ ccm N.-Säure.

β) Azotometrische Bestimmung nach Knop. Das Wesen. dieser Methode nebst Apparat zur Ausführung sind im Bd. I, S. 152 ff. eingehend erklärt worden. Das Ammoniumsalz wird zersetzt durch unterbromigsaures Alkali, welches allen Stickstoff in Freiheit setzt nach der Formel $3\,NaBrO + 2\,NH_3 = 3\,NaBr + 3\,H_2O + N_2$. Der gasförmig entwickelte Stickstoff wird als solcher gemessen und auf Normalvolum (nach S. 252) umgerechnet. Unter Berücksichtigung einer Korrektur entspricht nach Lunge, Bd. I S. 155, 1 ccm des Gases je 0,0012818 g N; aus dem Stickstoffgewicht ergibt sich das Ammoniakgewicht durch Multiplikation mit dem Faktor 1,2151. Doch bleibt man nicht selten bei dem Ausdruck des Stickstoffgehaltes, zumal wenn es sich, wie gewöhnlich, um Verwendung des Sulfates als künstlichen Dünger handelt.

Man kann auch die Feststellung des Normalvolumens und die Umrechnung von Volumen in Gewicht vollständig umgehen, indem man neben dem Hauptversuch einen Parallelversuch mit einer Salz-

[1]) Lunge u. Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 111.

lösung von bekanntem Ammoniakgehalt anstellt und nun das Ergebnis der beiden Versuche (während welcher sich natürlich Druck- und Temperaturverhältnisse nicht ändern dürfen) vergleicht. Die Vergleichsflüssigkeit wird hergestellt durch Auflösen von 15,248 g Chlorammonium (rein, wasserfrei) in 1 Liter; 10 ccm davon enthalten 0,04 g Stickstoff, dessen Volumen A durch den Parallelversuch zu bestimmen ist. — Zum Hauptversuch werden 20 g der Probe auf 1 Liter gelöst; davon werden 10 ccm, entsprechend 0,2 g Sulfat, zersetzt; es ergibt sich ein Stickstoffvolumen B, aus dessen Vergleich gegen A wir das Gewicht erfahren.

Dem Volumen A entsprechen 0,04 g Stickstoff, dem Volumen B somit $0{,}04\ \frac{B}{A}$ g.

Beispielsweise ergab der Parallelversuch aus 10 ccm Vergleichslösung, entsprechend 0,04 g Stickstoff, 32,3 ccm Stickstoff. Beim Hauptversuch wurden unter den nämlichen Bedingungen aus 10 ccm Sulfatlösung 30,4 ccm Stickstoff erhalten; letzterem Volumen entsprechen also (0,04 . 30,4) : 32,3 = 0,03765 g Stickstoff, welche in 0,2 g Salz enthalten waren; dieses enthält somit 3,765 : 0,2 = 18,82 Proz. Stickstoff.

Reines Ammoniumsulfat enthält 21,20 Proz. Stickstoff.

Neben diesen einfachen und sehr genauen Bestimmungsmethoden des Ammoniaks in seinen Salzverbindungen genügen Literaturhinweise bezüglich der Bestimmung als:

γ. Ammoniumplatinchlorid (Fresenius, I, S. 223).

δ. Pikrat (Reichardt, Chem.-Ztg. 1903, S. 979).

ε. Ammoniumtrijodat, gewichtsanalytisch oder gasometrisch (Riegler, Zeitschr. f. anal. Chem. 42, S. 677).

ζ. Titrimetrische Bestimmung mit Alkalihypobromit (Rupp und Rößler, Arch. Pharm. 1905, S. 104).

4) Schwefelsäuregehalt. Zu seiner Ermittelung werden 50 ccm der Auflösung, von welcher auch die Probe zur Ammoniakbestimmung nach 3 (durch Destillation oder azotometrisch) entnommen wurde — entsprechend 1 g Sulfat — mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Das Gewicht des Niederschlages von schwefelsaurem Baryum bezeichnet nach Multiplikation mit 34,3 den Schwefelsäuregehalt des Salzes in Prozent. Dieser beträgt in reiner Substanz 60,59 Proz. SO_3.

5) Freie Schwefelsäure bestimmt man in 50 ccm von der nämlichen Probeflüssigkeit (entsprechend 1 g Substanz) durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator. 1 ccm Lauge = 0,4904 Proz. freie Schwefelsäure (H_2SO_4).

6) Glührückstand. 2 g des Salzes werden in bedecktem Platintiegel vorsichtig verflüchtigt, der Rückstand gewogen.

b) Chlorammonium.

Neben der Bestimmung auf die wesentlichen Bestandteile ist das Salz noch zu prüfen auf Eisen, welches im Handelsprodukt nicht selten vorkommt und demselben schlechtes Aussehen erteilt, sowie seiner Anwendung in der Färberei hinderlich ist.

1. Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C (nach Gerlach; Lunge u. Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 110).

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04804	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07575
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929		
7	1,02180	14	1,04225	21	1,06204		

2. Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden im tarierten Wägegläschen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtsgleichheit getrocknet und zurückgewogen.

3. Ammoniakgehalt. Bestimmung nach S. 369. Für azotometrische Untersuchung werden 16 g des Salzes zu 1 L. gelöst. — Reines Ammoniumchlorid enthält 31,85 Proz. NH_3.

4. Chlor. Titration desselben mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung nach dem Verfahren von Mohr (vgl. Bd. I, S. 149). Als Probeflüssigkeit kann die für Ammoniakbestimmung bereitete Auflösung (10 : 500) dienen, von welcher 10 ccm, entsprechend 0,2 g Salmiak, mit Wasser verdünnt werden. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,003546 g Cl. — Reines Ammoniumchlorid enthält 66,28 Proz. Cl.

5. Eisenbestimmung: titrimetrisch mittels $^1/_{100}$ N.-Permanganatlösung nach Reduktion einer Probe mit Zink.

6. Glührückstand: wie unter a) 6) (S. 370).

c) Ammoniumcarbonat.

Je nach dem Sättigungsgrad hat man mit Carbonaten von verschiedenem Kohlensäuregehalt zu rechnen. Divers[1]) unterscheidet neutrales Salz $(NH_4)_2 CO_3$, H_2O, halbsaures Salz $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$, H_2O, saures Salz $(NH_4)H(CO_3)$, karbaminsaures Salz $(NH_4)CO_2(NH_2)$. Das käufliche kohlensaure Ammoniak, das Hirschhornsalz des Handels, kann als in der Mitte zwischen den beiden letztgenannten Salzen stehend aufgefaßt werden; es enthält dementsprechend etwa 31 Proz. Ammoniak. Ein englisches Produkt, das als Ammonium carbonicum albissimum (modo anglico) im Handel anzutreffen ist, nähert sich mehr der Zusammensetzung des sauren Salzes mit nur 21—23 Proz. Ammoniak.

1. Gehaltstabelle wäßriger Auflösungen von käuflichem kohlensauren Ammoniak der Zusammensetzung: 31,3 Proz. NH_3, 56,6 Proz. CO_2, 12,1 Proz. H_2O nach Lunge und Smith folgt hier aus: „Lunge und Berl, Taschenbuch für die anorganische Großindustrie", 4. Aufl., S. 252.

[1]) Lunge u. Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II. 104, nach Journ. Chem. Soc. 8, 171; 1870.

Spezifische Gewichte der Lösungen von gewöhnlichem Ammoniumcarbonat bei 15° C.

Densimeter	Grade Baumé	Spez. Gewicht bei 15°	Prozent kohlensaures Ammoniak	Veränderung des spez. Gew. für ± 1°
0.5	0.6	1,005	1.66	0.0002
1	1.4	1.010	3.18	0.0002
1.5	2.1	1.015	4.60	0.0003
2	2.7	1.020	6.04	0.0003
2.5	3.4	1.025	7.49	0.0003
3	4.1	1.030	8.93	0.0004
3.5	4.7	1.035	10.35	0.0004
4	5.4	1.040	11.86	0.0004
4.5	6.0	1.045	13.36	0.0005
5	6.7	1.050	14.38	0.0005
5.5	7.4	1.055	16.16	0.0005
6	8.0	1.060	17.70	0.0005
6.5	8.7	1.065	19.18	0.0005
7	9.4	1.070	20.70	0.0005
7.5	10.0	1.075	22.25	0.0006
8	10.6	1.080	23.78	0.0006
8.5	11.2	1.085	25.31	0.0007
9	11.9	1.090	26.82	0.0007
9.5	12.4	1.095	28.33	0.0007
10	13.0	1.100	29.93	0.0007
10.5	13.6	1.105	31.77	0.0007
11	14.2	1.110	33.45	0.0007
11.5	14.9	1.115	35.08	0.0007
12	15.4	1.120	36.88	0.0007
12.5	16.0	1.125	38.71	0.0007
13	16.5	1.130	40.34	0.0007
13.5	17.1	1.135	42.20	0.0007
14	17.8	1.140	44.29	0 0007
14.5	17.9	1.1414	44.90	0 0007

2. Ammoniakgehalt. Bestimmung nach S. 369. Man kann auch direkt mit Säure titrieren unter Anwendung von Methylorange oder Dimethylamidoazobenzol als Indikator, nach S. 354 unter b). Zum Versuch kommen 50 ccm der Auflösung des Salzes, wie solche zur Destillationsprobe dienen würde (10 g in 500 ccm Wasser), entsprechend 1 g Substanz.

3. Kohlensäure ist wie im Gaswasser nach S. 358 zu bestimmen.

4. Rückstand. Ein solcher soll sich beim Erhitzen einer Probe auf dem Platintiegel nicht ergeben, worauf qualitativ zu prüfen ist.

d) Ammoniumnitrat.

Im Hinblick auf die Verwendung des Salzes für die Sprengstofftechnik kommt außer der Bestimmung des Ammoniakgehaltes noch diejenige der Salpetersäure und auch der salpetrigen Säure, welche im Handelsprodukt nicht selten vorhanden ist, in Betracht.

1. Ammoniakbestimmung nach S. 369. Reines Salz enthält 21,27 Proz. NH_3.

2. Salpetersäure bestimmt man nach einer der Bd. I, S. 377 ff. beschriebenen Methoden, von denen die am häufigsten angewendeten die von Ulsch, Schlösing-Grandeau und Lunge sind. — Reines Nitrat enthält 67,48 Proz. N_2O_5.

3. Salpetrige Säure. Die quantitative und zugleich qualitative Bestimmung sehr kleiner Mengen geschieht auf kolorimetrischem Wege nach den Bd. I, S. 461 und Bd. II S. 255 beschriebenen Methoden. Sollten größere Mengen von Nitrit im Ammoniumnitrat vorkommen, was allerdings nur ganz ausnahmsweise der Fall sein wird, so prüft man das Salz genau wie das Natriumnitrit (s. d.), indem man die wäßrige Lösung einer gewogenen Menge der Probe aus einer Bürette in eine mit Schwefelsäure angesäuerte titrierte Lösung von Kaliumpermanganat bis zu deren Entfärbung einlaufen läßt und aus der verbrauchten Menge der Salzlösung auf den Gehalt schließt. Hat man z. B. 10 ccm $^1/_{50}$ N.-Permanganatlösung angewendet (die man auf 100—200 ccm verdünnen und auf 30—40° erwärmen muß, damit die Reaktion schnell vor sich geht), die einer Menge von 0,006405 g NH_4NO_2 entsprechen, und hat man dafür 48 ccm einer Lösung von 1 g käuflichem Ammoniumnitrat in 100 ccm Wasser, also 0,48 g des käuflichen Salzes gebraucht, so enthält dieses $\frac{0{,}006405 \times 100}{0{,}48} = 1{,}33$ Proz. NH_4NO_2.

e) Rhodanammonium.

Die Gewinnung des Salzes aus gebrauchter Gasreinigungsmasse ist neuerdings teilweise verdrängt worden durch die synthetische Herstellung, nach welcher sich Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung beim Erhitzen im Autoklaven zu Rhodanammonium vereinigen unter Bildung eines sehr reinen Produktes. Die Prüfung desselben wird sich in der Regel beschränken auf Feststellung des Ammoniak- und des Rhodangehaltes.

1. Ammoniakbestimmung nach S. 369. Bei Anwendung der Destillationsmethode ist Magnesia an Stelle von Alkali zu nehmen, weil letzteres nach des Verfassers Beobachtungen auch aus der CNS-Gruppe Ammoniak entwickelt. Reines Salz enthält 22,38 Proz. NH_3.

Nicht anwendbar ist hier für die Bestimmung des Ammoniak- bzw. Stickstoffgehaltes die azotometrische Methode, da nach den Beobachtungen von Donath und Pollak (Journ. f. Gasbel. 1897, S. 741) bei Gegenwart von Rhodan stets ein größeres Stickstoffvolumen entwickelt wird, als dem Ammoniakgehalt des Salzes entsprechen würde.

2. Rhodangehalt (vgl. auch Bd. II, S. 20 ff.). Man ermittelt denselben am einfachsten durch Oxydation einer gelösten Probe mittels Brom, wobei der Schwefel des Rhodans in Schwefelsäure verwandelt wird, um als solche bestimmt zu werden (vgl. Chem.-Ztg. 1909, S. 348). Zur Ausführung des Versuches verdünnt man 50 ccm der für die Am-

moniakbestimmung hergestellten Auflösung des Salzes, entsprechend 1 g Substanz, mit Wasser im Becherglas, erwärmt und versetzt mit etwas Salzsäure und Chlorbaryumlösung, wobei man beobachtet, ob durch etwaigen kleinen Schwefelsäuregehalt Trübung entsteht. In diesem Falle wird filtriert, das klare Filtrat wieder erhitzt und nun tropfenweise mit so viel Bromwasser versetzt, bis ein kleiner Überschuß davon durch Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar wird. Der ausfallende schwefelsaure Baryt wird zur Wägung gebracht. Man erhält durch Multiplikation mit 0,2488 das Gewicht des Rhodans (CNS).

Reines Rhodanammonium enthält 76,30 Proz. CNS.

Die Industrie des Steinkohlenteers.

Von

Dr. H. Köhler,

Direktor der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Berlin.

A. Das Rohmaterial.

Die Industrie des Steinkohlenteers beschäftigt sich in der Hauptsache mit der Verarbeitung der Teere, welche als wertvolle Nebenprodukte heute (in Deutschland) in vorwiegender Menge im Kokereibetrieb (Zechen- oder Koksofenteer) gewonnen werden, in zweiter Linie aus der Leuchtgasindustrie (Gasteer) und in beschränktem Maße (hauptsächlich in Schottland) aus der Roheisenindustrie (Hochofenteer) entfallen.

Daneben gelangen in weit zurücktretenden Mengen auch die teerähnlichen Produkte der pyrogenen Zersetzung sogen. Gasöle aus dem Ölgasprozeß (Öl- oder Fett-Gasteer) sowie der Erzeugung von heiß karburiertem Wassergas (Wassergasteer) in den Teerdestillationen meist getrennt, zuweilen aber auch gemischt mit Steinkohlenteer zur Verarbeitung.

I. Eigenschaften und Zusammensetzung des Teers.

Schon aus der Verschiedenheit des Zwecks der Vergasung und deren Ausführung und mehr noch aus der Verschiedenheit des Rohmaterials, das der Vergasung unterworfen worden ist, ergibt sich, daß die nach Vorstehendem hier in Frage kommenden Teere in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung große Unterschiede aufweisen müssen.

Sie sind im allgemeinen von dunkler, meist schwarzer Farbe, von ölartiger oder dickflüssiger bis zähflüssiger Beschaffenheit und einem charakteristischen, meist kreosotartigen Geruch, welcher je nach der Provenienz verschieden ist. Die physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Teere sind wechselnd; ihre Konsistenz resultiert aus dem Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen, wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw., und sogen. „freien Kohlenstoff“ (Ruß), welcher auch gleichzeitig ihre Farbe stark beeinflußt.

Das spezifische Gewicht der Teere hängt von der Natur ihrer Bestandteile ab; der Gehalt an freiem Kohlenstoff (Köhler, Dingl. Polyt. Journ. 270, S. 233) ist dafür in erster Linie bestimmend. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Teere mit einem spezifischen Gewicht von weniger als 1,0000 in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, solche mit höherem spezifischen Gewicht in der Hauptsache aus

Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestehen. Diese Unterschiede sind das Resultat der bei der Vergasung des Rohmaterials vorherrschenden mehr oder weniger hohen Temperatur (Lunge - Köhler, Ind. des Steinkohlenteers, Bd. I, S. 30 u. ff.). Teere aus Steinkohle mit einem spezifischen Gewicht unter 1,0000 werden nur ausnahmsweise (z. B. aus den Jameson - Koksöfen und Hochofengasen) erhalten und dann auch besonders verarbeitet. Nur diejenigen Teere, welche ein höheres spezifisches Gewicht besitzen, bilden das Produkt, das wir als „Steinkohlenteer" bezeichnen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Schwankungen im spezifischen Gewicht der Teere verschiedener Abstammung:

Herkunft des Teers:	Spezifisches Gewicht		
	von:	bis:	Mittel:
Gasteer (horiz. und schräge Retorten) [1]	1,115	1,220	1,155
„ (Buebs Vertikalretorte) [2]	1,100		1,100
Zechenteer aus Simon-Carvès-Öfen [3]	1,106	1,150	1,110
„ „ Carvès-Hüssener-Öfen [4]	1,139		1,139
„ „ Hoffmann-Otto-Öfen [5]	1,1198		1,1198
„ „ Semet-Solvay-Öfen [6]	1,170		1,170
„ „ Jameson-Öfen [7]	0,960	0,994	0,977
Hochofenteer [8]	0,954		0,954
Generatorenteer [9]	1,080		1,080
Wassergasteer [10]	1,100		1,100
Ölgasteer [11]	0,950	1,000	0,975

Die elementaren Bestandteile der Teere sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, deren Mengenverhältnis gleichfalls sehr schwankend ist. Die folgenden Analysen von Mills (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 326) zeigen dies in auffallender Weise:

	Londoner Gasteer Proz.	Teer aus schott. Cannelkohle Proz.
Kohlenstoff	77,53	85,33
Wasserstoff	6,33	7,33
Stickstoff	1,03	0,85
Schwefel	0,61	0,43
Sauerstoff	14,50	6,06
	100,00	100,00

[1]) Köhler, Dingl. Polyt. Journ. 270, S. 233.
[2]) W. Bueb, Journ. f. Gasbel. 1906, S. 955.
[3]) Watson Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 605.
[4]) A. Hüssener, Stahl u. Eisen 1883, S. 397.
[5]) Lunge u. Schmid, Chem. Ind. 1887, S. 337.
[6]) H. O. Hofmann, Eng. and Min. Journ. 1898, S. 428.
[7]) Watson Smith, loc. cit. 1883, S. 403.
[8]) ibid.
[9]) ibid.
[10]) Elliot, Am. Chem. Journ. 1884, S. 77.
[11]) Scheithauer, Braunkohlenteerprod. u. Ölgas, S. 147

Die näheren Bestandteile der hier in Frage kommenden Teere sind in der Hauptsache leichte und schwere Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe vom Benzol bis hinauf zum Anthracen und dessen Begleitern, schwere Öle aromatischer Natur und asphaltartige Substanzen von sehr komplexer Konstitution. In den eigentlichen Steinkohlenteeren finden sich ferner noch Phenol und dessen Homologe sowie stickstoffhaltige Körper, wie Amin-, Chinolin- und Pyridinbasen, Nitrile, Carbazole und dergleichen und schwefelhaltige Verbindungen, wie Schwefelkohlenstoff, Thiophene, etc etc. Die Anzahl der aus Steinkohlenteer isolierten oder mit Bestimmtheit darin nachgewiesenen Körper ist enorm (vgl. Lunge-Köhler, Bd. I, S. 139 u. ff.; Kraemer u. Spilker in Muspratt, IV. Aufl., Bd. VIII, S. 75 u. ff.), und dennoch wissen wir über die nähere Zusammensetzung seiner Hauptbestandteile (schwere Öle, Pech) noch äußerst wenig. Die größte Aufklärung über die Natur des Teers brachten in den letzten Dezennien die Arbeiten von Kraemer und seinen Mitarbeitern, und es steht zu erwarten, daß sich in absehbarer Zeit das Dunkel mehr und mehr lichten wird.

II. Kurze Charakteristik der Teere.

a) Gasteere.

Die großen Umwälzungen, die in der Leuchtgasindustrie durch die Einführung der Vertikalretorten- und Kammeröfen bevorstehen, werden von großem Einfluß auf die Qualität des Teers sein. Dieser Einfluß wird bei der Beurteilung des Teers zu berücksichtigen sein. Kraemer (Journ. f. Gasbel. 1891, S. 225) schätzte 1891 die Zusammensetzung der Teere deutscher Gasanstalten (als diese noch ausschließlich mit horizontal und schräg liegenden Retorten arbeiteten) wie folgt:

Benzol und Homologe, C_nH_{2n-6}	2,50	Proz.
Phenole und Homologe, $C_nH_{2n-7}OH$	2,00	„
Pyridin- und Chinolinbasen, $C_nH_{2n-7}N$	0,25	„
Naphthalin (Acenaphthen), C_nH_{2n-12}	6,00	„
Schwere Öle, C_nH_n	20,00	„
Anthracen, Phenanthren, C_nH_{2n-8}	2,00	„
Asphalt (lösliche Bestandteile des Pechs) $C_{2n}H_n$	38,00	„
Kohle (unlösliche Bestandteile des Pechs) $C_{3n}H_n$	24,00	„
Wasser, ammoniakhaltig	4,00	„
Gase (Destillationsverlust)	1,25	„
	100,00	

Deutsche Gasteere lieferten nach demselben Autor (vgl. Kraemer u. Spilker, l. c. S. 15) in vier Fabriken in verschiedenen Gegenden Deutschlands bei der ersten Destillation die unter I aufgeführten, Teere der Wiener Gasanstalten nach Rispler (Chem.-Ztg. 1910. Nr. 31), in den Jahren 1894 bis 1897 die unter II gegebenen Durchschnitts-Ausbeuten:

	I		II
	Spezifisches Gewicht	Proz.	Proz.
Wasser	—	3,77	4,27
Leichtöl	0,910 bis 0,950	2,92	4,06
Mittelöl	„ 1,010	11,27	10,38
Schweröl	„ 1,040	9,00	6,11
Anthracenöl	„ 1,100	15,60	13,71
Pech	—	55,40	60,49
Verlust	—	2,04	0,98
		100,00	100,00

Die Gasteere aus Anlagen des alten Systems sind durch einen hohen Gehalt an freiem Kohlenstoff gekennzeichnet, der selten unter 16 Proz. beträgt, häufig aber bis zu 30 und selbst 35 Proz. steigt (vgl. Spilker, Kokerei und Teerprodukte, S. 38). Er beeinflußt stark ihre Konsistenz und unterscheidet sie dadurch und durch ihren in der Regel höheren Naphthalingehalt von den Zechenteeren sowie den Gasteeren aus Vertikalöfen. Diese haben nach W. Bueb (Journ. f. Gasbel. 1905, S. 835, 1906, S. 955) den Charakter eines dünnen, braunen Öls vom spezifischen Gewicht 1,1000 und einen Gehalt an freiem Kohlenstoff von nur 2 bis 4 Proz. Der Gehalt an Naphthalin ist um 50 Proz. und der an Pech wesentlich geringer, dagegen der Gehalt an leichteren Kohlenwasserstoffen viel höher als der gewöhnlicher Gasteere. J. Bueb (vgl. Bertelsmann, Entw. der Leuchtgaserzeugung seit 1890, S. 39) gibt die Resultate einer Probedestillation von Gasteer aus der gleichen (englischen) Kohle, im Dessauer Vertikalofen sowie in Horizontalretorten vergast, wie folgt:

	Vertikalofen	Horizontalretorte
Ammoniakwasser	2,17 Proz.	3,50 Proz.
Leichtöl	5,85 „	3,10 „
Mittelöl	12,32 „	7,68 „
Schweröl	11,95 „	10,15 „
Anthracenöl	15,96 „	11,54 „
Pech	49,75 „	62,00 „

Einen Vergleich zwischen Teeren aus Vertikal- und Schrägöfen giebt Schäfer (Einrichtung und Betrieb eines Gaswerks, München 1909, S. 194) wie folgt:

	Vertikalofen	Schrägofen
Wasser	5,70 Proz.	10,35 Proz.
Leichtöl bis 100°	8,90 „	1,00 „
Leichtöl 100 bis 170°	1,20 „	1,60 „
Mittelöl 170 bis 230°	13,50 „	7,50 „
Schweröl 230 bis 270°	7,30 „	10,27 „
Anthracenöl über 270°	29,30 „	18,80 „
Pech	34,10 „	58,13 „
	100,00	100,00

Gasteer in entwässertem Zustand aus Th. Glovers Kammeröfen (vergl. Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, S. 474) zeigte im Vergleich zu Teer aus gewöhnlichen Retortenöfen folgende Beschaffenheit:

	Kammerofen	Retortenofen
Freier Kohlenstoff	11,10 Proz.	23,20 Proz.
Leichtöl bis 170°	0,40 „	1,40 „
Mittelöl bis 270°	10,20 „	10,50 „
Schweröl bis 350°	30,10 „	16,14 „
Pech (weich)	53,90 „	71,80 „
Naphthalin	4,70 „	23,20 „

Gasteere aus Kammeröfen nähern sich also in ihrer Beschaffenheit den

b) Zechenteeren

welche meist dünnflüssiger als gewöhnliche Gasteere sind, da ihr Gehalt an freiem Kohlenstoff nicht über 10 bis 12 Proz. steigt, häufig sogar nur 2 bis 6 Proz. beträgt (Spilker, l. c. S. 38). Sie enthalten weit weniger Leicht- und Mittelöle als die Gasteere, dagegen mehr Anthracenöle und liefern ungefähr die gleiche Menge Pech. Spilker (l. c.) gibt folgende Verarbeitungszahlen von Zechenteeren aus Otto - Öfen verschiedener Koksofenanlagen des Ruhrgebiets aus einer längeren Betriebsperiode:

Spezif. Gewicht	1,145 bis 1,191	Proz.
Wasser	2,69	„
Leichtöl	1,38	„
Mittelöl	3,46	„
Schweröl	9,93	„
Anthracenöl	24,76	„
Pech	56,44	„
Verlust	1,34	„
	100,00	

Während die Teere der verschiedenen, auf dem Kontinent üblichen Koksofensysteme in ihrer Beschaffenheit dem vorgenannten im allgemeinen ähnlich sind, unterscheidet sich der Teer aus den in England da und dort betriebenen Jameson - Öfen davon sehr wesentlich. Er enthält kein Benzol, sehr wenig Toluol und etwas mehr Xylole. Der größte Teil seiner Destillate besteht aus zwischen 250 bis 350° siedenden, der Fettreihe angehörigen Ölen; die höchstsiedenden, den Anthracenölen entsprechenden Fraktionen scheiden wenig festes Paraffin ab. Naphthalin und Anthracen sind nicht vorhanden, dagegen viel saure Öle, welche aber kein Phenol enthalten und dem Holzteerkreosot ähneln (vgl. Lunge - Köhler, Bd. I, S. 106).

Eine neue Art von Steinkohlenteer scheint in England aufzukommen; dort haben die Bestrebungen zur Verhütung der Rauchbelästigung in Groß- und Industriestädten zu einer eigenartigen Verkokung der Kohle bei niedriger Temperatur geführt, wobei (nach den

Patenten von Thomas Parker) ein Leucht- und Kraftgas von 30 Kerzenstärken, eine partiell vergaste, rauchlos brennende Kohle (Coalite) und neben fast dem gesamten Stickstoff der Kohle als Ammoniak, ein dünnflüssiger ölartiger Teer gewonnen wird, der praktisch frei von freiem Kohlenstoff sein und bei der Destillation neben ungefähr 36 Proz. schweren Ölen nur etwa 4 Proz. Pech liefern soll, das als ausgezeichnetes Isoliermaterial für elektrotechnische Zwecke dienen kann. Da der Teer bei einer Temperatur entsteht, bei der die Bildung von Naphthalin ausgeschlossen ist, soll er frei von diesem Kohlenwasserstoff sein, dagegen reichliche Mengen von Phenol, Kresolen und Anthracen enthalten. Die leichten Öle sollen als „Motorsprit" gut verwendbar sein. (Nach eingesandtem Prospekt der Gesellschaft „Coalite Limited", London.) Vgl. hierzu aber die Untersuchungen von Börnstein (Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, S. 1520).

c) Hochofenteere.

Diese Teere werden nur da (hauptsächlich in Schottland) gewonnen, wo die Hochöfen (nicht wie bei uns) mit Koks, sondern mit einer geeigneten Kohle geblasen werden. Ihre Natur ist von der anderer Steinkohlenteere vollkommen verschieden, da sie beträchtlich mehr an sauren Ölen (darunter Phenol und Kresol, hauptsächlich aber höhere Homologe), wenig Benzole und aromatische Kohlenwasserstoffe, dagegen viel Paraffine enthalten. Daneben weisen sie einen sehr hohen Gehalt an Aschenbestandteilen (Flugasche) auf, der das daraus hergestellte Pech entwertet.

Nach Watson Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 495; Lunge-Köhler, Bd. I, S. 121) liefert der aus schottischen Hochofengasen gewonnene Teer bei der Destillation:

	Vol.-Proz.	Gew.-Proz.	Spez. Gew.
Wasser	30,60	32,3	1,007
Öl bis 230°	2,91	2,8	0,899
Von 230 bis 300°	6,97	7,1	0,971
Von 300° bis zum Erstarren des Destillats	13,02	13,5	0,994
Weichparaffin	16,75	17,3	0,987
Koks	—	21,5	—
Verlust	—	5,5	—

Das Wasser ist stark ammoniakhaltig, und die basischen Bestandteile der Teeröle (etwa 11 Proz. der Mittel- und Schweröle) entsprechen denen des gewöhnlichen Steinkohlenteers.

Den Hochofenteeren ganz analog verhalten sich auch die Teere aus Gasgeneratoren (vgl. Lunge-Köhler, Bd. I, S. 114).

d) Wassergasteere.

Eine charakteristische Eigentümlichkeit der Wassergasteere, die durchweg von ölartiger Beschaffenheit und meist brauner Farbe sind,

ist ihr meist sehr hoher Gehalt (bis zu 30 Proz.) an neutralem Wasser, das emulsionsartig gebunden und auf gewöhnlichem Weg sehr schwer abzuscheiden ist. Sie enthalten nur Spuren von freiem Kohlenstoff und Phenolen und bestehen im wesentlichen aus noch unzersetztem Gasöl sowie den aromatischen Zersetzungsprodukten desselben. Die höher siedenden Öle besitzen ein spezifisches Gewicht von über 1,0000 und enthalten geringe Mengen von Naphthalin und Anthracen.

Gut entwässerter Wassergasteer ergibt bei der Verarbeitung im Großbetrieb folgendes Resultat:

Leicht- und Mittelöle bis 230°	ca.	20 Proz.
Schweröle bis 300°	ca.	30 „
Anthracenöle über 300°	ca.	15 „
Pech	ca.	30 „
Wasser und Verlust	ca.	5 „
		100 Proz.

Ein Wassergasteer aus mit russischem Rohöl karburiertem Wassergas besaß nach Mathews und Goulden (Wagners Jahresber. 1892, S. 77). folgende Zusammensetzung:

Benzol	1,19 Proz.
Toluol	3,83 „
Leichte Paraffine	8,51 „
Solvent Naphtha	17,96 „
Phenole	Spuren
Mittelöle	29,44 „
Schweröle	24,26 „
Naphthalin	1,28 „
Anthracen roh	0,93 „
Koks	9,80 „
	97,20 Proz.

Wegen seines Gehalts an Paraffinen eignet sich dieser Teer nicht zur Verarbeitung auf Rohprodukte für die Anilinfarbenindustrie.

e) Öl- (oder Fett-) Gasteere.

Die Ölgasteere zeigen in bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung die größte Ähnlichkeit mit den Steinkohlenteeren, unterscheiden sich von diesen aber durch ihr geringeres spezifisches Gewicht sowie die nahezu gänzliche Abwesenheit phenolartiger und basischer Substanzen. Sie sind von gleicher, tiefschwarzer Farbe und ähnlichem Geruch wie die Steinkohlenteere, dabei aber wesentlich dünnflüssiger, was auf einen geringeren Gehalt an asphaltartigen Bestandteilen zurückzuführen ist. Ihr Gehalt an freiem Kohlenstoff bewegt sich ungefähr in denselben Grenzen wie der des Steinkohlenteers, dürfte aber 20 bis 22 Proz. kaum übersteigen.

Scheithauer (Fabrikation der Mineralöle, S. 316) gibt folgende Siedeanalyse von Ölgasteer aus Gasöl der sächsisch-thüringischen Braunkohlen-Industrie:

Vorlauf: von 70 bis 110 bis 150°	5 bis	10 Proz.
Leichtöl: von 150 bis 200°	5 „	10 „
Mittelöl: von 200 bis 250°		20 „
Schweröl: von 250 bis 300°		20 „
Anthracenöl über 300°		30 „
Pech und Verlust		10 „

In einem Ölgasteer derselben Provenienz fand Würth (Untersuchung eines Ölgasteers; Inaug.-Diss. München 1904):

Benzol	1,00	Proz.
Toluol	2,00	„
Xylole	1,30	„
Verharzbare Öle unter 150°	1,00	„
Öle von 150 bis 200°	1,50	„
„ „ 200 „ 300°	26,60	„
„ „ 300 „ 360°	12,60	„
Naphthalin	4,90	„
Rohanthracen	0,58	„
Phenole	0,30	„
Basen	Spuren	
Asphalt	22,00	„
Freier Kohlenstoff	20,50	„
Wasser (neutral)	4,00	„

Auch alle übrigen charakteristischen Bestandteile des Steinkohlenteers mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und Akridin konnten in diesem Ölgasteer nachgewiesen werden.

Ein aus russischem Erdöldestillat zwecks Aromatisierung desselben hergestellter Ölgasteer lieferte Letny (Dingl. Polyt. Journ. 229, S. 353) folgendes Resultat:

Wasser	2,3	Proz.	
Leichtöl bis 90°	4,6	„	Benzol,
Leichtöl von 90 bis 140°	5,2	„	Toluol,
Mittelöl von 140 bis 200°	1,8	„	Xylol usw.
Schweröl von 200 bis 270°	26,9	„	Naphthalin u. unverändertes
Anthracenöl von 270 bis 340°	8,6	„	Petroleum.
Anthracenöl über 340°	27,5	„	Anthracen. Phenanthren.
Pech	20,6	„	
Verlust	2,5	„	

Das spezifische Gewicht dieses Teers war mit 1,207 ein auffallend hohes.

III. Untersuchung der Rohteere.

Diese erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des Gehalts an freiem Kohlenstoff, des Wassergehalts sowie auf die Probedestillation. Infolge des mehr oder minder hohen Wassergehalts der Rohteere ist die einwandsfreie

a) Probenahme

von größter Wichtigkeit zur Vermeidung von Differenzen zwischen Käufer und Verkäufer.

In den größten westfälischen Teerdestillationen (vgl. E. Senger, Journ. f. Gasbel. 1902, S. 841) und auch in Gasfabriken (vgl. J. Becker, Posts Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., I. Bd., S. 104) bedient man sich dazu eines Senkhebers, bestehend aus einem 4 bis 5 cm weiten, beiderseits offenen Rohr von entsprechender Länge, das durch einen an einer Führung befestigten Pfropfen am unteren Ende verschließbar ist (vgl. Fig. 59). Man taucht den Heber, am besten an mehreren Stellen des den Teer enthaltenden Gefäßes, bei geöffnetem Pfropfen bis auf den Grund und zieht ihn dann am Griff des Verschlusses wieder heraus, wobei sich das untere Ende des Hebers schließt. Nach jedesmaligem Abstreichen des an der äußeren Rohrwandung haftenden Teers und Wassers läßt man den Inhalt des Hebers in ein gemeinschaftliches Sammelgefäß von entsprechender Größe ab. Die gezogene Durchschnittsprobe wird darauf durch Rühren oder Schütteln sorgfältig gemischt.

Fig. 59.

b) Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Rhoteers ist eine vorgängige Beseitigung des mechanisch beigemengten Wassers erforderlich. Man führt diese aus, indem man in einem großen, bedeckten Becherglas den Teer während 24 Stunden in warmes Wasser (nicht über 50° warm) stellt, wodurch das Wasser sich an der Oberfläche abscheidet und durch Abgießen sowie Betupfen mit Filtrierpapier entfernt werden kann. Ich bediene mich hierzu mit Vorteil einer hohen, möglichst dünnwandigen Flasche mit engem Hals, welcher einen doppelt durchbohrten Korkstopfen trägt. Die eine Bohrung wird mit einem mit Glashahn versehenen Heber, die andere mit einem Luftrohr versehen, das durch ein aus einem Stückchen Kautschukschlauch hergestelltes Ventil geschlossen ist (siehe Fig. 60). Die Flasche wird häufig durch gelinden Schlag erschüttert, um das Aufsteigen des Wassers an die Oberfläche zu befördern. Sind die Wasserbläschen an der unteren Gefäßwandung verschwunden, so kann man den dünnflüssigen Teer herausheben, indem man die ersten Anteile, als noch wasserhaltig, verwirft. Den wasserfreien Teer läßt man auf 15° abkühlen.

Zur Ermittelung des spezifischen Gewichts des entwässerten Rohteers läßt sich häufig wegen seiner Zähflüssigkeit bei 15° ein gewöhnliches Pyknometer nicht verwenden. Watson Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 496) wägt daher genau ein Liter ab, aber diese Bestimmung ist nur unter Benutzung einer sehr guten Wage genau. Ich benutze ein

enghalsiges 100-ccm-Kölbchen, das ich aus einem Tropftrichter bis genau zur Marke fülle. Man kann in diesem Falle die Wägung mit größter Genauigkeit noch auf der analytischen Wage vornehmen, doch ist das Füllen des Kölbchens auf die angegebene Weise zeitraubend und bei sehr dickflüssigen Teeren unter Umständen unmöglich.

Die Anwendung des Aräometers zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Teers gibt erfahrungsgemäß keine zuverlässigen Resultate, wenigstens nicht bei einer Temperatur von 15°. G. Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 449) hat ein kleines Instrument konstruiert, das absolut genaue Resultate gibt und sich leicht aus den im Handel erhältlichen Wägegläschen herstellen läßt, indem man in den Glasstopfen des Gläschens *A* (s. Fig. 61) einfach einen von oben nach unten durchgehenden Kerb *a* von etwa 2 mm Breite und Tiefe einfeilt. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Teers mit diesem Instrument verfährt man wie bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Substanzen. Erst bestimmt man ein für allemal das Eigengewicht des Gläschens (a) und dessen Gewicht nach Füllung mit Wasser von 15° (b). Dann trocknet man es aus, gießt beliebig viel Teer hinein, etwa bis zu ⅔ der Höhe, und stellt das Glas mit abgenommenem Stopfen eine Stunde in heißes Wasser, bis alle Luftblasen aus dem dann ganz dünnen Teer entwichen sind. Nun läßt man erkalten und wägt das Glas + Teer (c). Hierauf füllt man mit Wasser auf, setzt den Stopfen auf, entfernt das aus dem Kerb des letzteren austretende Wasser, läßt in einem größeren Wassergefäß stehen, dessen Temperatur man kennt, trocknet außen ab und wägt wieder (d). Das gesuchte spezifische Gewicht des Teers ist dann

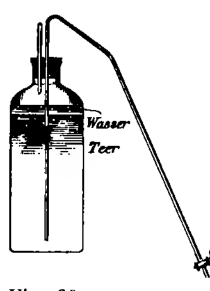


Fig. 60.

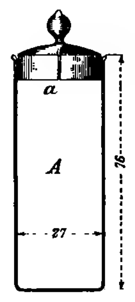


Fig. 61.

$$\frac{c - a}{b + c - (a + d)}$$

c) Bestimmung des freien Kohlenstoffs.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs im Teer erwärmt man nach Kraemer (Journ. f. Gasbel. 1887, S. 849) eine abgewogene Menge desselben mit der 40 fachen Menge Xylol im Wasserbad, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, filtriert auf ein gewogenes Filter und wäscht das braunschwarze Pulver mit Xylol bis zum farblosen Ablauf nach. Nach dem Trocknen erhält man durch Zurückwiegen des Filters das Gewicht des freien Kohlenstoffs. Nach meinen Erfahrungen filtriert die so stark verdünnte Teerlösung schlecht und läßt anfänglich nicht unbeträchtliche Mengen des äußerst fein verteilten Kohlenstoffs mit durchs

Filter gehen; auch enthält das gewaschene Produkt leicht noch Spuren hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, welche bekanntlich sehr schwer löslich sind. Ich (Dingl. Polyt. Journ. 270, S. 233) verfahre daher mit bestem Erfolg so, daß ich 10 g Steinkohlenteer mit einer Mischung aus je 25 g Eisessig und Toluol am Rückflußkühler im Erlenmeyerschen Becher zum Sieden erhitze und die Flüssigkeit durch zwei ineinander geschobene, gegeneinander abtarierte Filter filtriere und mit heißem Toluol so lange nachwasche, bis dieses farblos abläuft. Man erhält auf diese Weise den Kohlenstoff vollkommen frei von teerigen Bestandteilen und findet aus der Gewichtsdifferenz der beiden Filter nach dem Trocknen bei 120° bis zu konstantem Gewicht die Menge des freien Kohlenstoffs in der untersuchten Probe.

Nach Kraemer und Spilker (Muspratts Chemie, IV. Aufl., 8, S. 3) ist die für die Praxis bequemste Methode die folgende: Man erwärmt in einem Schälchen 1 g des Teers mit 5 g Anilin und gießt die dünn flüssige Masse auf einen unglasierten, gebrannten Porzellanteller oder Biskuitscherben, welcher die löslichen Bestandteile des Teers samt dem Anilin aufsaugt und den ungelösten, freien Kohlenstoff als blättrige Masse zurückläßt. Der Rückstand im Schälchen wird mit 2 g Pyridin nachgespült, welches gleichzeitig das schwerflüchtige Anilin aus dem Kohlenstoffkuchen entfernt. Dieser wird ohne Verlust vermittelst eines kleinen Holzspatels auf ein tariertes Uhrglas gebracht und nach mehrstündigem Trocknen im Wasserbadschrank gewogen. Vergl. „Glückauf“ 1906, Heft 15.

Hodurek (Öst. Chem.-Ztg. 1904, 368) ermittelt den Kohlenstoff des Teers in ganz anderer als der gewöhnlichen Art, bei der nach seiner Angabe der „freie Kohlenstoff“ noch sehr viel Bitumen enthalten soll. Er behandelt in einer Operation 1 g Pech bzw. Teer mit 200 ccm Benzol und bestimmt den dabei bleibenden unlöslichen Rückstand nach dem Trocknen auf 100°; in einer zweiten Operation löst er 50 g Pech bzw. Teer in 150 g Anthracenöl, filtriert, versetzt 4 g des Filtrats mit 200 ccm Benzol und bestimmt das Gewicht des hierbei entstehenden Niederschlages (Bitumens) nach dem Trocknen auf 100°. Durch Abzug dieses „Bitumens“ von dem bei der ersten Operation erhaltenen Rückstand findet man den Gehalt an freiem Kohlenstoff.

Die Methode ist umständlich und zeitraubend, ohne zuverlässigere Resultate als die heute allgemein übliche von Kraemer und Spilker zu liefern.

Aus der Kohlezahl eines Teers ergeben sich wichtige Schlüsse für die Verarbeitung desselben. Bei Gasteeren kann man daraus mit annähernder Sicherheit die Pechausbeute berechnen; ferner läßt sich aus derselben auch das Verhalten bei der Destillation einigermaßen beurteilen. Mit steigendem Gehalt an freiem Kohlenstoff vergrößert sich die Gefahr des Übersteigens bei der Destillation; manche stark kohlenstoffhaltige Teere können daher nur in Mischung mit andern, kohlenstoffarmen destilliert werden. Vgl. Köhler, Dingl. Polyt. Journ. 270, S. 233.

d) Bestimmung des Wassergehalts.

Die Rohteere gelangen meist in Kesselwagen, seltener in Fässern oder Tankbooten in den Teerdestillationen zur Anlieferung. In der Regel hat sich schon während des Transports ein Teil des in Tröpfchen im Teer suspendierten Wassers auf der Oberfläche (bei spezifisch leichten Ölteeren u. U. am Boden) abgeschieden, dessen Schichthöhe mit einem gläsernen Stechheber zur Berechnung der Menge festgestellt werden kann. Bei Gas- und Kokereiteeren wird in der Regel ein Wassergehalt von 4 bis maximal 5 Proz. toleriert.

Zur Bestimmung des Wassergehalts der Rohteere sind in der Praxis folgende zwei Apparate in Anwendung. J. Becker (Journ. f. Gasbel. 1902, S. 764) hat einen hauptsächlich in Gasanstalten gebräuchlichen Apparat angegeben, der auf dem Prinzip der Vakuumdestillation beruht, innerhalb kurzer Zeit genaue Resultate liefert, und dessen Konstruktion und Arbeitsweise er wie folgt beschreibt:

„Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Rundkolben *a* (Fig. 62) von 4 bis 5 Liter Inhalt mit Destillationsaufsatz *b*, einem Liebigkühler *c* (1 m lang), einem Schlangenkühler *d*, der in die Vorlage *e* mündet, der kräftigen Wasserstrahlluftpumpe *p* und dem Manometer *m* mit Quecksilbergefäß *p*. Zwischen Manometer *m* und Pumpe *p* ist eine dreifach tubulierte Wulffsche Flasche *n* eingeschaltet. Die links der Linie $i\,i_1$ befindliche, in jedem Laboratorium sowieso vorhandene Apparatur ist in einem Winkel von 90° gegen die Apparatur rechts der Linie $i\,i_1$ aufgestellt, so daß das Manometer *m* an der Wand, das Becken *o* in der Mitte des Tisches und Kühler, Kühlschlange, Vorlage *e* am Rande des Arbeitstisches stehen.“

„Die Arbeitsweise ist folgende: Man beschickt den in einem hohen Sandbade (mit feiner Schamotteerde 0,5 cm hoch am Boden ausgefüttert) sitzenden Rundkolben *a* mit etwa 1 kg des zu untersuchenden Teers und verbindet den Kolben nach der aus der Figur ersichtlichen Weise mit dem Kühler *c*, erhitzt den Kolben so lange bei geöffnetem Hahn *k* und geschlossenem Quetschhahn *i*, bis der Teer zu kochen anfängt, was an den vielen, rasch aufsteigenden Bläschen und den Kondensaten im Tropfenfänger *b* zu ersehen ist. Nun schließt man den Hahn *k* und setzt Saugpumpe und Kühlung in Tätigkeit; am besten destilliert man bei einem Vakuum von 400 mm, gegen Schluß der Destillation bei 700 mm, d. h. wenn im Manometer die Quecksilbersäule auf 40 bzw. 70 gestiegen ist.“

„Der Teer beginnt bald mächtig zu schäumen und steigt in dem Kolben rasch bis zum Halse empor; durch einen kurzen Druck auf den Quetschhahn *i* strömt Luft in den Kolben und schlägt den Teerschaum nieder. Dieses Spiel wiederholt sich so lange, bis der Teer beinahe alles Wasser verloren hat, was an dem Aufhören des knatternden Geräuschs im Kolben erkenntlich ist. Man setzt nun die Destillation so lange fort, bis zum Schluß beim höchsten Vakuum nur noch Öle entweichen, und die Wandungen des durch den Teerschaum schwarz gefärbten Kolbens sich klar waschen. Sobald dieser Punkt erreicht ist,

löscht man die Flamme, öffnet den Quetschhahn *i* und stellt nach einigen Minuten die Saugpumpe ab. Das abdestillierte Öl und Wasser hat sich in der Vorlage *e* in getrennter Schicht gesammelt, Öl oben, Wasser unten, letzteres wird durch Hahn *r* in ein tariertes Glas abgelassen und gewogen.“

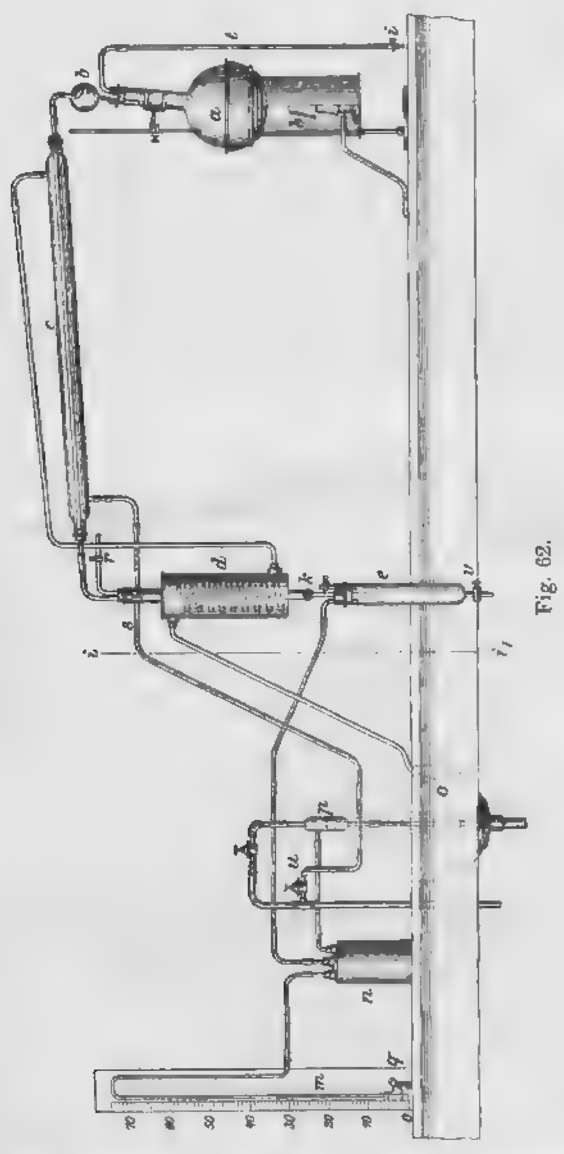


Fig. 62.

„Sollte aus irgendeinem Grunde Teer in den Kühler gekommen sein, so läßt man während der weiteren Destillation die Luft nicht durch *i*,

sondern durch *r* oder *k* einströmen, wodurch der Teer mit den Ölen in den Kolben zurückgejagt wird." Nach dem Verfahren hat Becker oft in einem Tage zehn Untersuchungen ausgeführt.

Die in den Teerdestillationen übliche, dem Großbetrieb nachgebildete Methode ist wesentlich einfacher und bedarf nicht der sorgfältigen Beaufsichtigung wie die vorstehende. Ein Übersteigen des Teers ist dabei nicht zu befürchten, und der Versuch läßt sich bequem in 3/4 Stunden ausführen. E. Senger (Journ. f. Gasbel. 1902, S. 841) beschreibt das Verfahren wie folgt: „0,5 kg der in einem geräumigen Mörser gut durchgemengten Probe werden in einer ca. 1 Liter fassenden Kupferblase von 12 cm Höhe und 13 cm Durchmesser destilliert; der Deckel ist der besseren Reinigung des Ganzen wegen abnehmbar und wird mit 4 bis 6 Klammern (s. Fig. 63) befestigt. Zwischen Blase und Deckel befindet sich als Dichtung ein Papp- oder Asbestring, der noch zweckmäßig mit einem Kitt aus Leinöl und Kreidepulver bestrichen wird. Die Blase hängt in einem Ofen von Eisenblech, welcher oben einen doppelten Mantel und unten ein Türchen sowie Öffnungen für den Luftzutritt besitzt."

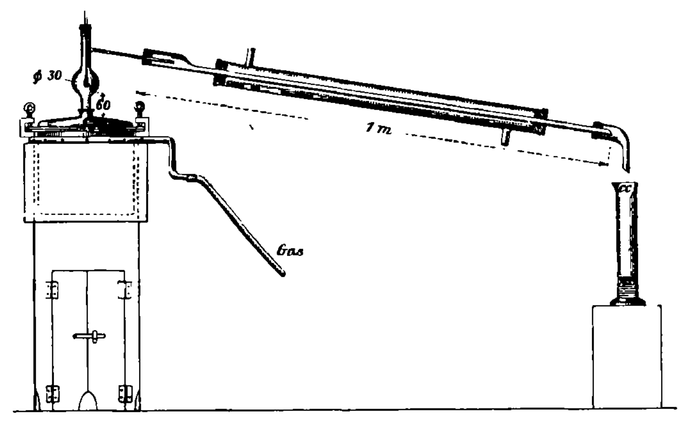


Fig. 63.

„Die Erwärmung erfolgt zunächst bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers durch das um den oberen Teil der Blase gelegte (nach innen perforierte) Gasrohr. Ein Erhitzen der Blase von unten ist während der Destillation des Wassers nicht nötig; erst dann, wenn man weiter Mittelöl, Schweröl usw. bestimmen will, wird durch das Türchen ein Bunsenbrenner eingeführt und von nun an nur von unten gefeuert."

„Man destilliert (zur Wasserbestimmung) so weit, bis das übergehende Öl frei von Wassertropfen ist, was bei ca. 200° C eintritt. Das Destillat wird in einem Meßzylinder aufgefangen und das Resultat direkt abgelesen. Sollte die Marke infolge von Krystallausscheidung nicht ablesbar sein, so filtriert man das Wasser durch ein möglichst

kleines, angefeuchtetes Filter in einen zweiten Zylinder ab und notiert dann die Prozente.“

Kraemer und Spilker (Chem. Ind. 1887, S. 337) verwenden eine ca. 2 Liter fassende Metallblase und destillieren 1 kg Teer so lange, als noch wässerige Destillate übergehen. Dabei vermischen sie starkschäumende (sehr kohlehaltige) Teere mit der Hälfte ihres Gewichts an wasserfreiem schweren Teeröl (Maiwald, Chem. Zeitschr. II. S. 533, nimmt 40 bis 50 Proz. Benzol), wodurch ein Übersteigen mit Sicherheit vermieden wird. Vgl. hierzu auch Rispler (Chem.-Ztg. 1905, S. 488) und Kuhn (Zeitschr. f. chem. Apparatenk. 1905, S. 19).

Neuerdings hat H. Beck (Chem.-Ztg. 1909, S. 951) eine Methode angegeben, welche darauf beruht, daß man den Rohteer (200 g) langsam in auf 250 bis 270° erhitzten wasserfreien Teer oder Teeröl (500 g, welche sich in einer eisernen Blase von 2 Liter Inhalt mit Tropfgefäß und angeschlossenem, Liebigschem Kühler befinden) eintropfen läßt. Jeder Tropfen giebt, ohne daß ein Überschäumen bei richtiger Regulierung zu befürchten ist, mit explosionsartiger Heftigkeit sein Wasser ab, das im Kühler kondensiert und in einem Maßzylinder aufgefangen wird. Selbst bei Teeren mit einem Wassergehalt bis zu 50 Proz. soll die Bestimmung nicht länger als 35 Minuten in Anspruch nehmen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß mit steigendem Gehalt an freiem Kohlenstoff auch der Wassergehalt der Teere zunimmt.

e) Probedestillation.

Die Ausführung einer Probedestillation in der Glasretorte ist wegen der gegenüber dem Großbetrieb veränderten Versuchsbedingungen wenig zuverlässig und wird daher nirgends ausgeführt. G. Lunge und R. Schmid (Chem. Ind. 1887, S. 337) haben ein derartiges Verfahren beschrieben, auf welches verwiesen werden muß.

In den Teerdestillationen bedient man sich eines ähnlichen Apparats, wie er von E. Senger (l. c.) für die Bestimmung des Wassergehalts beschrieben worden ist. Nach G. Kraemer und Spilker (l. c.) genügt in der Regel die Bestimmung des Wassergehalts, welche gleichzeitig auch den Gehalt an Leichtöl ergibt. Für eine komplette Destillationsprobe bedienen sich dieselben einer gußeisernen Blase von 8 Liter Inhalt, in welcher 5 kg Teer, möglichst im Vakuum, zur Destillation gelangen, wobei die Fraktionen wie im großen abgenommen werden. Eine passende kupferne Probeblase hat auch Jayne (Journ. Am. Chem. Soc. 25, S. 481) beschrieben, die indessen nichts Neues bietet.

Führt man die Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck aus, so macht man folgende, dem Großbetrieb entsprechende Fraktionen:

1. Leichtöl bis 170°;
2. Mittelöl bis 230°;
3. Schweröl bis 270°;
4. Anthracenöl bis zum Schluß der Destillation, welche fort-

gesetzt wird bis zu dem erwünschten Erweichungspunkt (ca. 60—65°) des hinterbleibenden Pechs.

Die weitere Behandlung des Leichtöls zur Beurteilung seines Wertes werden wir in der Folge kennen lernen.

Das Mittelöl läßt man zur Abscheidung des Naphthalins mehrere Tage stehen und kühlt dasselbe eventuell noch künstlich ab. Vom ausgeschiedenen Naphthalin wird getrennt durch Filtrieren und Pressen; das Filtrat wird, wie später beschrieben, behandelt.

Das Schweröl erfährt die gleiche Behandlung wie das Mittelöl; das aus diesen beiden Fraktionen gewonnene, abgepreßte Naphthalin wird vereinigt und zusammen als „Rohnaphthalin" in Rechnung gestellt.

Das Anthracenöl bleibt gleichfalls nach dem Erkalten längere Zeit (3 bis 4 Tage) stehen, da das Anthracen nur langsam auskrystallisiert; es wird dann durch Leinwand filtriert, das Rohanthracen kalt gepreßt, eventuell auf porösem Tonteller auf 30 bis 40° erwärmt, abermals gepreßt und gewogen. Die Ermittelung seines Gehalts an Reinanthracen geschieht nach der später zu beschreibenden Methode.

Diese erste Destillation des Steinkohlenteers ergibt daher folgende Daten zur Beurteilung seines Wertes:

1. Gehalt an Leichtöl;
2. - - Mittelöl;
3. - - Schweröl;
4. - - Rohnaphthalin;
5. - - Anthracenöl (Grünöl);
6. - - Rohanthracen;
7. Ausbeute an Pech.

Es soll indessen gleich hier bemerkt werden, daß die Mengen der gewonnenen beiden ersten Fraktionen zu gering sind, um eine eingehendere weitere Untersuchung zu ermöglichen. Man wird sich auf die Destillationsprobe sowie die Bestimmung ihres Gehalts an Phenolen und nicht nitrierbaren Kohlenwasserstoffen zur Beurteilung ihres Verarbeitungswertes beschränken und dabei Vergleichsproben aus dem Großbetrieb heranziehen müssen.

B. Die Zwischenprodukte.

Die Verarbeitung des Teers geschieht durch eine vorgängige Destillation über freiem Feuer meist in schmiedeeisernen Blasen bis zu 50 tons Kapazität unter Zuhilfenahme des Vakuums nach den Angaben der Spindel oder des Thermometers, seltener in kontinuierlich arbeitenden Apparaten, wobei sich die auf der vorhergehenden Seite genannten 4 Fraktionen ergeben.

Der weiteren Aufspaltung dieser 4 Fraktionen liegen wiederholte Destillationsprozesse, teils in Freifeuer-, teils in Dampfblasen mit und

ohne Kolonnenaufsätze, ferner die Extraktion der Phenole mit verdünnter Natronlauge, der Basen mit verdünnter Säure, die Abscheidung der festen Bestandteile (Naphthalin, Anthracen) durch Filtrieren und Pressen und endlich bei Kohlenwasserstoffen die chemische Reinigung unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure zugrunde.

Bezüglich der Einzelheiten muß auf die ausführlichen Werke von Lunge und Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks, IV. Auflage 1900, I. Band, Kraemer und Spilker in Muspratts Theoretische, praktische und analytische Chemie, IV. Auflage, 8. Bd., S. 1 u. ff., sowie Spilker, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle, 1908, verwiesen werden. Hier kann es sich nur darum handeln, an der Hand dieser Werke sowie der einschlägigen Literatur einen ausführlichen Überblick zu geben über diejenigen chemisch-technischen Untersuchungsmethoden, welche im Betrieb einer Teerdestillation für die Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte als Betriebskontrolle in Frage kommen und heute maßgebend sind.

In der nachfolgenden Zusammenstellung sollen die 4 Fraktionen der ersten Destillation des Teers systematisch nach ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und Untersuchung sowie ihren Verarbeitungsprodukten behandelt und die zur Betriebskontrolle gebräuchlichen Methoden besprochen werden.

I. Leichtöl (Vorlauf, Crude Naphtha).

Eigenschaften. Gelbe bis dunkelbraune, zuweilen infolge eines Gehalts an mitgerissenem Teer grün fluoreszierende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,910 bis 0,950 und intensivem, zugleich an Schwefelammonium, Carbolsäure und Naphthalin erinnernden Geruch. Fängt bei 80 bis 90° zu sieden an und läßt bis 120° (der Grenze für die Anilinbenzole) 30 bis 50 Proz., bis 160° (der Grenze für die Xylole) 50 bis 80 Proz. übergehen, während der Rest bis zu 90 Proz. zwischen 170 und 230° überdestilliert. Leichtöl aus Koksofenteeren zeigt nach Spilker (l. c. S. 51) häufig viel höher siedende Anteile, wodurch sich diese Prozente für derartige Leichtöle nach oben verschieben. Bei Gasteeren wäre eine derartige Verschiebung ein Kennzeichen für schlecht geleitete Destillation oder abnorm hohen Wassergehalt des Teers, aus dem sie gewonnen wurden.

Rispler (Chem.-Ztg. 1910, Nr. 62) giebt folgende Destillationsanalysen bzw. Ausbeutezahlen, aus denen die Verschiedenheit der Leichtöle aus Gas- und Koksofenteer hervorgeht:

Destillat:	Leichtöl aus Gasteer:	Leichtöl aus Zechenteer:
bis 100° C	10 Proz.	6 Proz.
bis 135° C	47 „	29 „
bis 165° C	69 „	42 „
bis 195° C	85 „	58 „

	Leichtöl aus Wiener Gasteer:	Leichtöl aus rhein.-westf. Koksteer:
bis 135° (Rohbenzol I)	36,12 Proz.	12,66 Proz.
bis 165° (Robbenzol II) . . .	15,69 „	16,42 „
bis 200° (Carbolöl)	18,01 „	18,47 „
Rückstand (Schweröl)	26,51 „	46,36 „
Wasser und Verlust	3,67 „	3,09 „
	100,00 Proz.	100,00 Proz.

Zusammensetzung. Nach Kraemer und Spilker enthält das Leichtöl folgende Klassen von Substanzen in den angeführten ungefähren Mengenverhältnissen:

Phenole (technisch „saure Öle“ genannt), 5 bis 15 Proz.,
Basen (Pyridine) 1 bis 3 Proz.,
Schwefelhaltige Körper (Schwefelkohlenstoff, Thiophen und dessen Homologe) etwa 0,1 Proz.,
Nitrile 0,2 bis 0,3 Proz.,
Sauerstoffhaltige, neutrale Körper (Aceton, Cumaron) 1,0 bis 1,5 Proz.
Kohlenwasserstoffe Rest bis 100 Proz.

Die letzteren setzen sich zusammen aus 3 bis 5 Proz. Olefinen, 0,5 bis 1,0 Proz. Paraffinen, 1,0 bis 1,5 Proz. ungesättigten, Brom addierenden und gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen, so daß der Rest mit mehr als 80 Proz. des Leichtöls aus aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, wovon etwa $^4/_5$ auf das Benzol und seine Homologe und $^1/_5$ auf Naphthalin entfällt. Im Gemisch der Benzolkohlenwasserstoffe fällt der Prozentgehalt an Einzelindividuen mit deren steigendem Siedepunkt (vgl. Kraemer und Spilker, l. c. S. 16) so daß das Mischungsverhältnis zwischen Benzol, Toluol, den Xylolen, Tri- und Tetramethylbenzolen ungefähr wie 100 : 30 : 15 : 10 : 1 ist.

Untersuchung des Leichtöls.

Diese erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Siedepunkts des rohen Öls, des spezifischen Gewichts der bis 120° und 160° übergehenden Rohbenzolfraktionen, des Gehalts an Phenolen, Basen und Naphthalin.

Das spezifische Gewicht wird in der Regel mit der Senkspindel oder der Mohrschen Wage bestimmt; es ist abhängig vom Siedepunkt und beträgt bei normalen, d. h. bis 200° zu 90 Proz. siedenden Leichtölen um 0,930. Werte über 0,950 und unter 0,900 bei obigem Siedepunkt deuten auf abnorme Beschaffenheit bzw. Vermischung mit anderen Ölen, z. B. den Destillaten des Ölgasteers und in besonderen Fällen auch auf solche der Braunkohlen- und Erdölindustrie.

Zur Bestimmung des Siedepunkts, d. h. derjenigen Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die einzelnen Fraktionen überzugehen haben, werden auch heute noch in England vielfach gläserne Retorten verwendet; in Deutschland sind ziemlich allgemein Kolben aus Kupfer, seltener aus Glas gebräuchlich, welche etwa 150 ccm Inhalt haben und

durch einen Aufsatz mit Thermometer mit einem Liebigschen Kühler verbunden werden. Es kommen 100 ccm des zu untersuchenden Öls zur Verwendung, und als Vorlagen dienen graduierte Reagenzzylinder auf einem Drehgestell, so daß die Fraktionen ohne Unterbrechung von 10 zu 10° aufgefangen werden können. Man destilliert, bis wenigstens 95 Proz. der Füllung übergegangen sind, damit das Destillat gleich zu weiterer Untersuchung dienen kann. Bis 120° werden die Fraktionen vereinigt auf ihr spez. Gewicht geprüft, welches bei gutem Leichtöl 0,880 bis 0,885 betragen sollte. Ein geringeres spez. Gewicht läßt auf Paraffine schließen. Die Fraktionen über 180° müssen schon bei gewöhnlicher Temperatur Naphthalin ausscheiden, dessen Menge nach Abpressen zwischen Filtrierpapier oder Absaugen auf Biskuitscheiben festgestellt werden kann.

Zur Bestimmung der sauren Öle (Phenole) und Basen (Pyridine) werden die sämtlichen Fraktionen vereinigt, unter Nachspülen der graduierten Gläschen mit Xylol in einem graduierten Mischzylinder mit 100 ccm Natronlauge (spez. Gewicht 1,100) geschüttelt und das Volum der Natronlauge abgelesen, nachdem die Schichten sich getrennt haben. Je 1 ccm Zunahme wird mit 1 Proz. als saure Öle in Rechnung gestellt. Zur genaueren Bestimmung wird die Natronlauge sorgfältig vom Öl abgezogen, auf dem Wasserbad eingedampft, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt, und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz ausgesalzen. Das Volum der ausgeschiedenen Phenole wird gemessen und gleichfalls für jedes ccm mit 1 Proz. in Rechnung gestellt; als Schlußergebnis wird das Mittel aus beiden Bestimmungen angenommen.

Die Menge der Basen findet man, wenn man das mit Natronlauge extrahierte Öl mit 30 ccm 20 proz. Schwefelsäure schüttelt, absetzen läßt und die Volumzunahme der Schwefelsäure ermittelt. Durch Abdampfen, wie bei der Phenolbestimmung, und vorsichtiges Fällen mit Natronlauge von 1,4 spez. Gewicht in großem Überschuß kann wie dort eine Kontrollbestimmung ausgeführt werden. Um die Menge der im Basengemisch vorhandenen, zur Denaturierung von Alkohol brauchbaren Pyridinbasen zu erfahren, werden die wie oben ausgefällten Basen mitsamt der Natronlauge abdestilliert, bis das Destillat keinen Pyridingeschmack mehr zeigt; das etwa 50 ccm betragende Destillat wird mit absolutem Alkohol auf 200 ccm gebracht und 10 ccm der Mischung mit 50 ccm absolutem Alkohol und etwa 2 ccm einer gesättigten, wäßrigen Cadmiumchloridlösung versetzt. Nach 24 stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen, weißen Krystalle des Doppelsalzes auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen; 100 Tl. desselben entsprechen 46 Tl. Pyridinbasen.

In englischen Fabriken erfolgt die Untersuchung des Vorlaufs und Leichtöls auf ihr Ausbringen an wertvollen Bestandteilen (Benzol, Toluol, Xylol, Solvent Naphtha, Phenole) in der Regel nach dem Verfahren von G. E. Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 645), das im wesentlichen mit einem bereits viel früher von Lunge (Die Destillation

A. Mischungen von 90 proz. und 50 proz. Benzol.

Benzol 90 proz.	Benzol 50 proz.	Erster Tropfen	Proz. Destillat bei 100°	Proz. Destillat bei 120°
0	100	92°	50	90
5	95	92	51	92
10	90	91	51,5	92
15	85	91	53	92
20	80	90	55	92
25	75	90	60	93
30	70	90	65	93
35	65	90	67	94
40	60	88	69	94
45	55	88	70	94
50	50	87	71	94
55	45	87	73	94
60	40	86	76	95
65	35	86	78	95
70	30	86	79	96
75	25	85	8[illegible]	96
80	20	85	84	97
85	15	84	86	97
90	10	84	88	Trocken
95	5	84	89	„
100	0	84	90	„

B. Mischungen von 50 proz. Benzol und käuflichem Toluol.

Mischung von 50 proz. Benzol	Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
100	0	92°	50	68	80	91
95	5	93	45	64	76	91
90	10	94	33	60	73	90
85	15	94	30	58	73	90
80	20	95	28	57	72	90
75	25	95	26	55	71	90
70	30	96	22	48	67	90
65	35	96	19	47	65	90
60	40	96	15	46	65	90
55	45	97	12	44	65	90
50	50	98	8	42	64	90
45	55	98	4	34	57	90
40	60	99	0	26	56	90
35	65	100	0	25	55	90
30	70	100	0	23	53	90
25	75	100	0	21	53	90
20	80	100	0	16	48	90
15	85	101	0	14	46	90
10	90	102	0	13	45	90
5	95	103	0	10	44	90
0	100	103	0	0	39	90

C. Mischungen von 90proz. Benzol mit käuflichem Toluol.

Mischung von 90 proz. Benzol	Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
0	100	103°	0	7	50	94
5	95	102	0	21	59	94
10	90	101	0	30	66	94
15	85	100	0	38	68	95
20	80	97	9	43	73	95
25	75	95	16	53	76	95
30	70	95	23	59	78	96
35	65	94	33	60	80	96
40	60	93	43	66	82	96
45	55	92	46	71	85	97
50	50	91	52	72	86	97
55	45	91	58	76	86	97
60	40	91	60	78	88	97
65	35	90	65	81	89	97
70	30	89	71	83	91	97
75	25	88	75	85	91	98
80	20	87	77	87	92	98
85	15	86	83	89	93	98
90	10	85	85	91	94	Trocken
95	5	84	88	93	95	"
100	0	84	90	94	96	"

des Steinkohlenteers, Braunschweig 1882, S. 234) angegebenen Verfahren übereinstimmt. Danach werden 200 ccm des Öls (Rohnaphtha) in einem birnförmigen Scheidetrichter von 300 ccm Inhalt mit 20 ccm Schwefelsäure von 66° Bé fünf Minuten lang tüchtig geschüttelt und absitzen lassen. Die teerartig gewordene Schwefelsäure wird sorgfältig von dem darüber stehenden, dunkel gefärbten Öl abgezogen und letzteres zweimal mit je 30 ccm Wasser im Scheidetrichter gewaschen und das Waschwasser jedesmal sorgfältig abgezogen. Man wiederholt die gleiche Operation noch ein drittes Mal, diesmal aber mit 30 ccm Natronlauge von 1,060 spez. Gewicht und zuletzt abermals mit 30 ccm Wasser. Das Volumen des übrigbleibenden Öls wird in einem graduierten Zylinder gemessen. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Volumen und dem nach der Reinigung verbleibenden gibt den Reinigungsverlust.

Nun folgt die Destillation im Rundkolben von 200 ccm Inhalt mit Le Bel-Henningerschem (Wurtz, Dict. de chim., Suppl. 5, S. 664) oder Hempelschem Aufsatz (Zeitschr. f. analyt. Chemie 20, S. 502). Man füllt in den Kolben soviel Kubikzentimeter des gereinigten Öls, als man Prozente bei der Reinigung erhalten hat, legt einen Liebigschen Kühler an und erhitzt auf dem Sand- oder Luftbade so, daß alle 2 Sekunden ein Tropfen übergeht. Das Destillat fängt man mit einem graduierten Zylinder bis 120° auf und wechselt alsdann die Vorlage, worauf man das bis 170° Übergehende abnimmt. Vor jedem Wechsel der Vorlage entfernt man die Flamme und läßt den Kühler vollkommen abtropfen. Das Destillat bis 120° besteht wesentlich aus einem Gemisch von Benzol und Toluol, das von 120 bis 170° ist als Solvent Naphtha

anzusehen und gibt bei der fraktionierten Destillation 90 Proz. zwischen 125 und 160°; der im Kolben verbleibende Rest, welcher beim Erkalten meistens erstarrt, ist als Kreosot- bzw. Schweröl zu bezeichnen.

Zur annähernden Beurteilung des Ausbringens aus der Fraktion I hat Davis die auf S. 394 u. 395 gegebenen Mischungstabellen A, B und C aufgestellt.

Beispiel: Ein Muster Rohnaphtha ergab nach Davis' Methode:

Reinigungsverlust 18,5 Proz.

Destillat bis 120° (Benzole) 45 Proz.

Rektifikation desselben $\frac{100^0}{71}$ $\frac{120^0}{94}$ (d. h. 50 Proz. an 90 proz. und 50 Proz. an 50 proz. Benzol laut Tabelle A).

Destillat bis 170° 10 Proz.

Rektifikation desselben $\frac{126^0}{0}$ $\frac{160^0}{92}$.

Dagegen ergab die Verarbeitung im Betrieb:

90 proz. Benzol 23 Proz. } 47 Proz.
50 - - 24 - }

(d. i. je ca. 50 Proz.).

Solvent Naphtha 10,4 Proz.

Rektifikation derselben $\frac{130^0}{1}$ $\frac{160^0}{94}$.

Reinigungsverlust 20 Proz.

Verarbeitung. Das Leichtöl wird wiederholt destilliert und liefert (intermediär) nach den Angaben der Spindel:

a) Leichtbenzol bis 0,89 spez. Gewicht
b) Schwerbenzol - 0,95 - -
c) Karbolöl - 1,00 - -

Rückstand vom Beginn starker Naphthalinausscheidung an. Letzterer wird mit dem rohen Mittelöl, das Karbolöl mit der gleichen Fraktion aus Mittelöl vereinigt und weiter verarbeitet (siehe diese).

Nach Extraktion der sauren Öle mit Natronlauge sowie der Basen mit verdünnter Schwefelsäure unterliegen Leicht- und Schwerbenzol jedes für ich der weiteren Rektifikation und ergeben: Rohbenzol I bis IV als Rohmaterial der Benzolfabrik. Über die Eigenschaften dieser Zwischenprodukte gibt umstehende Tabelle nach Kraemer und Spilker Auskunft.

Damit ist die Aufspaltung des Leichtöls erschöpft. Die weitere Verarbeitung der Rohbenzole erfolgt in der Benzolfabrik nach wiederholter Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure durch Rektifikation in Kolonnenapparaten, wobei gleichartige Fraktionen vereinigt und schließlich die üblichen Handelsbenzole als Endprodukte erhalten werden.

Die Betriebskontrolle erstreckt sich im wesentlichen auf die Prüfung der gewaschenen Benzole auf Reinheit, d. h. auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und Brom, wie dies später beschrieben werden soll. Zu diesem Zweck werden Proben von 100 ccm nach der

	Leichtöl	Leichtbenzol	Schwerbenzol	Rohbenzol I	Rohbenzol II	Rohbenzol III	Rohbenzol IV
Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{15^0}$	0,925	0,880	0,925	0,885	0,876	0,869	0,880
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
79—80°	—	0	—	0	—	—	—
85°	—	3	—	36	—	—	—
90°	0	21	—	67	0	—	—
95°	3	39	—	78	3	—	—
100°	6	57	—	83	15	0	—
105°	10	65	—	87	38	12	—
110°	18	70	—	90	57	26	0
115°	24	76	—	—	75	44	3
120°	30	80	—	—	80	64	11
125°	36	83	0	—	90	80	22
130°	39	86	3	—	—	86	37
135°	41	88	7	—	—	90	54
140°	47	90	12	—	—	—	73
145°	50	—	17	—	—	—	80
150°	53	—	34	—	—	—	85
155°	56	—	45	—	—	—	87
160°	60	—	59	—	—	—	90
165°	63	—	70	—	—	—	—
170°	69	—	76	—	—	—	—
175°	72	—	80	—	—	—	—
180°	76	—	83	—	—	—	—
185°	78	—	88	—	—	—	—
190°	80	—	90	—	—	—	—
195°	83	—	—	—	—	—	—
200°	87	—	—	—	—	—	—
205°	90	—	—	—	—	—	—

Schwefelsäurewäsche dem Betrieb entnommen, mehrfach mit Wasser, dann mit Natronlauge vom spez. Gewicht 1,1 und zuletzt mit 50 ccm reinen Wassers im Scheidetrichter geschüttelt und schließlich aus der erwähnten kleinen Kupferblase je 60 ccm der Proben abdestilliert und das Destillat auf sein Verhalten gegen Brom und konzentrierte Schwefelsäure geprüft. Je nach Ausfall der Prüfung muß, nach vorherigem Abzug der Säureharze und unter jedesmaliger weiterer Anwendung von 1 Proz. Schwefelsäure, weiter gewaschen werden, bis das gewaschene Produkt den Anforderungen in bezug auf Reinheit entspricht. Das Ausbringen an Endprodukten wird durch eine genaue, fraktionierte Destillation mit Kolonnenaufsatz (s. später) ermittelt.

II. Mittelöl.

Eigenschaften. Wenn vollkommen flüssig, d. h. bei etwa 40°, wie es aus der Destillation kommt, gelbes bis bräunliches Öl von weniger scharfem, aber ausgesprochenem Geruch nach Karbolsäure und Naphthalin; spezifisches Gewicht (bei 40° bestimmt und umgerechnet auf 15°) nicht unter 1,00, im Durchschnitt etwa 1,02. Ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, bzw. breiartig von ausgeschiedenem Naphthalin; das von diesem abgetropfte bzw. abgenutschte Öl soll durchschnittlich bis 250° sieden und sein spezifisches Gewicht soll zwischen 0,99 und 1,01 liegen. Die

Destillationsanalysen von rohem und abgetropftem Mittelöl geben Kraemer und Spilker wie folgt an:

Temperatur °C	Rohöl Proz.	Abgetr. Öl Proz.
160—170	5	4
—180	10	10
—190	20	25
—200	35	43
—210	55	58
—220	70	75
230	80	81
—240	85	86
—250	88	88
—255	90	90

Die Siedepunkte für Mittelöl sind gleichfalls abhängig von der Provenienz des Teers. So erhielt Rispler (Chem.-Ztg. 1910, Nr. 62) bei der Verarbeitung von:

Destillate	Mittelöl aus Gasteer:	Mittelöl aus Koksteer:
bis 165° (Rohbenzol II) . . .	4,15 Proz.	1,78 Proz.
bis 195° (Carbolöl)	21,77 „	19,91 „
bis 220° (Naphthalinöl) . . .	43,45 „	28,68 „
Rückstand (Schweröl).	26,91 „	48,18 „
Wasser und Verlust	3,72 „	1,45 „
	100,00 Proz.	100,00 Proz.

Zusammensetzung. Enthält als Hauptbestandteil bis zu 40 Proz. Naphthalin. Unter den flüssigen Bestandteilen dominieren mit etwa 25 bis 35 Proz. die Phenole, bestehend zu ungefähr $1/3$ aus Phenol und $2/3$ aus den Homologen desselben, vorwiegend den isomeren Kresolen mit wenig Xylenol. Nach Rispler (Chem.-Ztg. 1910, Nr. 62) enthält das Mittelöl aus Gasteer bis 50 Proz. Naphthalin neben etwa 25 Proz. sauren Ölen, solches aus Koksteer dagegen nur bis 43 Proz. Naphthalin und bis 13 Proz. saure Öle. Es finden sich ferner darin die beiden Methylnaphthaline sowie durchschnittlich etwa 5 Proz. an basischen Körpern, darunter beträchtliche Mengen an Pyridinen, Chinolin und Chinaldin vom Siedepunkt 239 bis 242°. Die auffallende Erscheinung, daß das Pyridin mit seinem niedrigen Siedepunkt von 115° C sich in reichlicher Menge in dem verhältnismäßig hochsiedenden Mittelöl vorfindet, findet nach Spilker ihre Erklärung darin, daß es sich mit den Phenolen verbindet und in dieser Form erst bei 180 bis 190° siedet. Eine Spaltung der Verbindung findet erst beim Behandeln mit Natronlauge statt, worauf bei Aufarbeitung der Öle insofern Rücksicht zu nehmen ist, als die Extraktion der Basen erst stattfinden darf, nachdem die Phenole mit Natronlauge entfernt worden sind.

Untersuchung. Die Untersuchung des Mittelöls erstreckt sich auf die Bestimmung des Siedepunkts und des spezifischen Gewichts des

rohen Öls, des Naphthalingehalts, des Siedepunkts und spez. Gewichts vom auskrystallisierten Öl, des Siedepunkts vom Naphthalin sowie des Gehalts an Phenolen und Basen im naphthalinfreien Öl, welche, genau wie unter Leichtöl angegeben, ausgeführt werden.

Zur Bestimmung des Naphthalingehalts läßt man 0,5 bis 2 kg des zuvor verflüssigten und gleichmäßig gemischten Mittelöls unter häufigem Umrühren 24 Stunden zur Krystallisation stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgenutscht und abgesaugt, auf einer Spindelpresse zwischen Leinwand oder Filtrierpapier so lange abgepreßt, bis sie sich nicht mehr ölig anfühlen, und gewogen.

Der Siedepunkt des Naphthalins wird bestimmt, indem man 100 g des abgepreßten Naphthalins in die Kupferblase bringt und das Destillat von Grad zu Grad in besonderen Porzellanschalen auffängt, in denen es gewogen wird.

Der Gehalt an Phenolen und Basen wird bestimmt, wie unter Leichtöl angegeben (S. 393). Die Untersuchung der Phenole erfolgt, wie unter Carbolöl a. S. 400 angegeben.

Ein gutes Mittelöl soll folgende Eigenschaften haben:

Spezifisches Gewicht bei 15° nicht unter 1,0; Siedepunkt: bis 260° C wenigstens 90 Proz.; Naphthalingehalt nicht unter 30 Proz. und Siedepunkt des Naphthalins zwischen 210 und 220°. Der Siedepunkt des naphthalinfreien Öls soll im Mittel bis 250° gehen; sein spezifisches Gewicht betrage 0,99 bis 1,01, sein Gehalt an Basen 5 Proz., an Phenolen 25 bis 35 Proz. Der Siedepunkt der Phenole beginne nach dem Austreiben des Wassers bei 180° und erstrecke sich bis etwa 210°; bei 190° sollen mindestens 25 Proz. derselben überdestilliert sein.

Verarbeitung. Durch Destillation in der Freifeuerblase nach den Angaben der Spindel ergibt das Mittelöl folgende Fraktionen:

a) Carbolöl bis 1,00 spez. Gewicht ca. 20 Proz.
b) Naphthalinöl bis 1,025 spez. Gewicht ca. 30 Proz.
c) Rückstand = Schweröl, ca. 50 Proz.

Fraktion a) ist gleichwertig mit Fraktion c) aus Leichtöl und wird mit dieser vereinigt; Fraktion b) entspricht im wesentlichen der Fraktion a) aus Schweröl (s. d.) und wird wie diese verarbeitet. Der Rückstand c) wandert ins Schweröl.

Je nach der Reinheit des rohen Mittelöls erfolgt dessen weitere Destillation sofort oder nach vorhergehender Abscheidung des Naphthalins durch Auskühlen.

III. Carbolöl.

Eigenschaften. Spezifisches Gewicht 1,00 bis 1,005, von ähnlichem Geruch wie das Mittelöl. Ist bei gewöhnlicher Temperatur breiartig von ausgeschiedenem Naphthalin. Es siedet innerhalb der Grenzen von 160 bis 250°.

Bestandteile. Es enthält ungefähr 25 bis 40 Proz. Phenole und etwa ebensoviel Naphthalin, von welchem nach dem Erkalten etwa ⅓ in Lösung

bleibt. und etwa 7 Proz. Basen. Im Phenolgehalt treten die Kresole gegenüber dem wirklichen Phenol zurück.

Untersuchung. Wie unter Leichtöl und Mittelöl angegeben.

Zur Untersuchung der Phenole muß man wenigstens 500 ccm des Karbolöls mit Natronlauge von 1,1 spez. Gewicht extrahieren und die alkalische Lösung im Dampfstrom auf dem Sandbad ausblasen, bis das Destillat klar und annähernd geruch- und geschmacklos ist. Man fällt die Phenole durch Kohlensäure oder Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und gesättigter Kochsalzlösung, wäscht einmal mit Wasser und trennt sorgfältig von demselben. Im Rohphenol, auch wenn dasselbe als Handelsprodukt vorliegt, hat man den Wassergehalt, den Erstarrungspunkt und die Klarlöslichkeit festzustellen. Alle drei Bestimmungen erfolgen in einer Operation nach der englischen Methode, die von Lowe (vgl. Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlenteers, IV. Aufl., S. 550 u. f.) stammt und in deutschen Fabriken folgendermaßen ausgeführt wird:

In einen gewöhnlichen Fraktionierkolben von 150 ccm Fassungsraum, dessen Ablaufrohr durch ein Kühlrohr von 50 cm Länge und 10 mm lichter Weite mittels eines durchbohrten Korkstopfens verlängert ist, füllt man 100 ccm des Rohphenols, steckt ein Thermometer auf, das zwar nicht notwendig ist, aber die Beaufsichtigung der Destillation erleichtert, und treibt durch Erhitzen zunächst das Wasser aus. Dies wird in einem, auf einzelne ccm graduierten Zylinderrohre von 25 ccm Inhalt aufgefangen, und man betrachtet das Wasser als ausgetrieben, wenn in diesem Zylinder unter dem Wasser 10 ccm Öl (Karbolsäure) stehen. Erfahrungsgemäß kann man dieses Öl als eine Mischung von Wasser und Karbolsäure mit einem Gehalt von 50 Proz. an letzterer ansehen. Schwimmt das Öl dagegen auf dem Wasser, so ist es leichtes Teeröl und ein Beweis für die mangelhafte Scheidung der Phenolnatronlauge bei der Reinigung des Leicht- oder Karbolöls oder ungenügendes Klardampfen der Phenolnatronlauge. Unter Vermeidung von Verlusten durch ungenügendes Abkühlen kann das Austreiben des Wassers ziemlich rasch geschehen, wenn man das wäßrige Destillat anfänglich in einem Zweiliterkolben auffängt, in dessen Bauch das Kühlrohr hineinragt, bis die Temperatur von 100 auf 150° gestiegen ist. Da es für die Erzielung genauer Resultate wesentlich ist, daß das folgende Destillat absolut frei von Feuchtigkeit ist, welche den Erstarrungspunkt der Karbolsäure bedeutend herabdrückt, so muß man während der Destillation in den Kolben das Kühlrohr in seiner ganzen Länge, namentlich aber an seiner oberen Seite und an der Stelle, wo es vermittelst des Korkstopfens mit dem Auslaufrohr des Fraktionierkölbchens verbunden ist, und wo sich gern Wassertröpfchen festsetzen, mit einer besonderen Flamme erwärmen, bis diese verschwunden sind, oder das Kühlrohr in dem Augenblick, wo sich kein Wasser mehr zeigt, gegen ein trockenes auswechseln. In gleicher Weise muß auch der Hals des Kölbchens zwischen Auslaufrohr und Kork des Thermometers zur Entfernung von angelagerten Wassertropfen erwärmt werden. Man kann dies, ohne Verlust be-

fürchten zu müssen, tun, da die große Oberfläche des vorgelegten Zweiliterkolbens das Wasser rasch und vollständig kondensiert.

Man unterbricht darauf die Destillation, gibt den Inhalt der Vorlage in den erwähnten Zylinder von 25 ccm Kapazität, in welchem der Stand des überdestillierten Öls nunmehr 7—8 ccm betragen wird, und destilliert weiter, bis genau 10 ccm Öl übergegangen sind. Dann wechselt man die Vorlage und legt einen gleichfalls in ccm eingeteilten Zylinder von 100 ccm vor. Die Destillation muß jetzt so langsam geführt werden, daß das Destillat kalt in die Vorlage tropft, in welcher 62,5 ccm aufgefangen werden. Der im Kolben verbleibende Rückstand ist für die Fabrikation von Carbolsäure und Kresolen wertlos.

Die gewonnenen 62,5 ccm benutzt man zur Bestimmung des Erstarrungspunktes, die man wie folgt ausführt. Man setzt den Zylinder in ein Gefäß und kühlt ihn, am besten unter Zuhilfenahme von Eis, bis unter die mutmaßliche Erstarrungstemperatur ab. Dann führt man an einem in $^1/_{10}$ Grade eingeteilten korrigierten Thermometer (Skala von + 10 bis + 40° etwa 15 cm über dem Quecksilbergefäß beginnend) ein Kryställchen Phenol ein und rührt um, wobei die Krystallbildung nach kurzer Zeit eintritt. Während das Ganze erstarrt, steigt die Temperatur, und man betrachtet den höchst erreichten Punkt als den Erstarrungspunkt, bei dem das Thermometer mindestens 1 Minute stehen bleibt. Bei gutem Rohphenol sollte dieser Punkt zwischen 15,5 und 24° liegen.

Zum Vergleich dienen Gemische von verschiedenem Gehalt an reiner, krystallisierter Carbolsäure und Kresol (am besten Teerkresol, das Gemisch der drei Isomeren), deren Erstarrungspunkt man vorher festgestellt hat. Gemische von Phenol mit reinen Kresolen (Ortho-, Para- und Metakresol), wie Lunge und Zschokke (Chem. Ind. 1885, S. 6) solche auf ihren Schmelzpunkt untersucht haben, sind hier, wie auch ersterer (Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlenteers, S. 201) hervorhebt, nicht maßgebend, da die Kresylsäure des Steinkohlenteers alle drei Isomeren enthält. Eine Schmelzpunkttabelle von allgemeiner Gültigkeit läßt sich nicht aufstellen, da die Mischungsverhältnisse der Kresole an verschiedenen Orten nicht die gleichen sind.

Ein anderes, in einer englischen Fabrik übliches Verfahren wird in der Chem.-Ztg. 1884, S. 1338 beschrieben, scheint aber sonst nirgends geübt zu werden.

Die Untersuchung des Rohnaphthalins geschieht wie bei Mittelöl, die der Basen, wie unter Leichtöl angegeben.

Verarbeitung. Nach der Trennung vom ausgeschiedenen Naphthalin durch Abtropfenlassen, Abnutschen oder Abschleudern folgt in der Regel eine weitere Destillation des Öls, wobei die Hauptfraktion so genommen wird, daß sie innerhalb der Grenzen von 160 bis 205° siedet und dann etwa 30 Proz. Phenole enthält. Dann folgen der Reihe nach

a) das Ausziehen der sauren Öle mit verdünnter Natronlauge;
b) das Ausziehen der Basen mit verdünnter Schwefelsäure;
c) das Klardampfen und Ausfällen der Phenol- und Pyridinlaugen;

d) das Raffinieren des Rohphenols und Rohkresols sowie der rohen Pyridinbasen durch fraktionierte Destillation und Krystallisation.

Die bei diesen Prozessen für die Betriebskontrolle in Frage kommenden Methoden haben wir bereits kennen gelernt.

IV. Schweröl.

Eigenschaften. Halbflüssige Masse von naphthalin- und carbolsäureähnlichem Geruch und (einschließlich der etwa 20 Proz. betragenden festen Bestandteile) dem spezifischen Gewicht von durchschnittlich 1,04. Bei der Destillation geht es zumeist zwischen 200 und 300° über.

Bestandteile. Die festen Bestandteile des Schweröls setzen sich in der Hauptsache aus Naphthalin, Acenaphthen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zusammen, welche mit einem braunen, etwa 8 bis 10 Proz. saure Öle (zumeist aus Kresolen und höheren Homologen bestehend) und ungefähr 6 Proz. Pryidinbasengemisch neben flüssigen, Kohlenwasserstoffen unbekannter Konstitution enthaltenden Öl gemischt sind. Letztere, etwa 70 Proz. der Gesamtmenge ausmachend, harren noch der weiteren Erforschung. Im Schweröl aus Gasteer fand Rispler (Chem.-Ztg. 1910, Nr. 62) etwa 28 Proz. Naphthalin neben 16 Proz. sauren Ölen, in jenem aus Koksteer etwa 32 Proz. Naphthalin neben 10 Proz. sauren Ölen.

Untersuchung. Die Untersuchung des Schweröls erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des Gehalts an festen Bestandteilen (Naphthalin), sauren Ölen und Basen nach den bereits besprochenen Methoden sowie des Ausbringens an weiteren Zwischenprodukten nach Maßgabe der Verarbeitung durch weitere Destillation in einer Freifeuerblase, wobei das rohe Öl, einschließlich seiner festen Bestandteile, zur Verwendung gelangt und folgende Fraktionen abgenommen werden:

a) Naphthalinöl I, gleichwertig mit Fraktion b) aus Mittelöl, mit welcher vereinigt es weiter verarbeitet wird;

b) Naphthalinöl II, bis zum Aufhören der Naphthalinausscheidung aus dem Destillat;

c) Rückstand = Anthracenöl.

V. Naphthalinöl.

Eigenschaften und Bestandteile. Naphthalinöl I siedet zwischen 180 bis 230° und scheidet beim Erkalten ungefähr 40 Proz. fast reines Naphthalin aus, von welchem es auf bekannte Weise getrennt wird. Es enthält ferner etwa 15 Proz. saure Öle und geringe Mengen (bis 3 Proz.) basische Bestandteile.

Naphthalinöl II siedet zwischen 200 und 280° und liefert beim Erkalten gleichfalls beträchtliche Mengen von Rohnaphthalin, das aber schon durch Acenaphthen und Methylnaphthalin verunreinigt ist und daher umdestilliert werden muß. Als weitere Bestandteile finden sich darin

noch saure Öle (Homologe des Kresols), Hydronaphthaline, Diphenyl, Chinolinbasen u. a.m.

Verarbeitung. Die nach dem Auskühlen des Naphthalins aus den Naphthalinölen ablaufenden Öle sind Endprodukte; aus Naphthalinöl I resultiert die sog. rohe Handelscarbolsäure (s. d.) mit einem Gehalt von 25 bis 30 Proz. an sauren Ölen, aus welcher durch wiederholtes Fraktionieren noch phenolhaltiges Carbolöl sowie Handelscarbolsäure mit einem Gehalt bis zu 50 Proz. erhalten werden. Aus Naphthalinöl II erhält man das sog. Kreosotöl, welches in Mischung mit der gleichen Gewichtsmenge filtrierten Anthracenöls als Imprägnieröl (s. d.) zum Tränken von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen u. dgl. dient.

Das Rohnaphthalin unterliegt nach dem Pressen in geschmolzenem Zustand einer aufeinanderfolgenden Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser und wird darauf entweder in Freifeuerblasen mit Kolonnenaufsatz destilliert oder aus flachen Pfannen in große Kammern sublimiert.

Die hierbei in Frage kommenden Untersuchungsmethoden haben wir bereits kennen gelernt.

VI. Anthracenöl.

Eigenschaften. Diese letzte Fraktion der ersten Destillation des Teers besitzt ein spezifisches Gewicht von etwa 1,1 und siedet zwischen 280 bis 400°. Sie ist von grünlichgelber Farbe, die nach und nach in ein dunkles Grünbraun umschlägt. Der Geruch ist charakteristisch und von dem der andern Teeröle deutlich verschieden. Das Öl ist bei etwa 60° noch flüssig, scheidet aber beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur etwa 6 bis 10 Proz. Rohanthracen als grüngelbes Pulver mit einem Gehalt von etwa 25 bis 30 Proz. an Reinanthracen ab. Gegenüber den andern Teerölen besitzt es eine gewisse Viskosität, welche es als Schmiermittel für ganz rohe Zwecke geeignet macht, und es wird deshalb zuweilen auch als Fettöl bezeichnet.

Bestandteile. Das Anthracenöl enthält etwa 2,5 bis 3,5 Proz. Reinanthracen, mit welchem sich noch andere feste Bestandteile wie Phenanthren, Carbazol, Fluoren, Akridin usw. ausscheiden. Der Gehalt an Phenolen größtenteils unbekannter Konstitution beträgt etwa 6 Proz. Der Rest besteht aus Ölen, über deren Zusammensetzung man noch wenig weiß.

Untersuchung. Für die Untersuchung des rohen Anthracenöls kommt außer der Bestimmung des spezifischen Gewichts und der Siedegrenzen, welche wie geschildert ausgeführt werden, nur noch die Feststellung des Gehalts an Reinanthracen in Frage, welche nach einer vereinbarten Methode geschieht, die wir später kennen lernen werden.

Verarbeitung. Nach dem Auskühlen des Anthracens in offenen Pfannen wird das Öl entweder mittels der Filterpresse oder unter An-

wendung der Nutsche von den festen Anteilen befreit und ist dann Endprodukt. In Mischung mit gleichen Mengen Kreosotöl geht es als Imprägnieröl (s. d.) in den Handel; es bildet ferner das Ausgangsmaterial für Karbolineum und andere Anstrichmittel. Durch wiederholte Destillation wird daraus ein sog. Absorptionsöl gewonnen, welches nach dem Vorschlag von Bueb zur Entfernung des Naphthalingehalts aus Leuchtgas bzw. zur Verhinderung der Naphthalinverstopfung in Gasleitungen dient.

Das Filterpreß- oder Nutschgut unterliegt einer weiteren Behandlung in hydraulischen Pressen oder Zentrifugen, um es von noch anhaftendem Öl zu befreien, und liefert ein Rohanthracen mit einem Reingehalt von 30 bis 50 Proz. Für die weitere Reinigung bis zu einem Gehalt von 70 bis 80 Proz. an Reinanthracen existieren eine Reihe von Patenten, auf welche verwiesen werden muß.

VII. Pech.

Eigenschaften. Das Steinkohlenteerpech ist im allgemeinen eine harzartige Masse von tiefschwarzer Farbe und muscheligem, mehr oder weniger glänzendem Bruch und verschiedener Sprödigkeit, je nach dem Härtegrad, auf den es abgetrieben worden ist. Dementsprechend schwankt auch sein spezifisches Gewicht von 1,275 bis 1,300 und mehr noch sein Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt. Das spezifische Gewicht des Pechs hängt auch von der Herkunft des Teeres ab; so zeigt Wassergasteerpech nicht über 1,20, Vertikalretorten- und Kokereiteerpech 1,25 bis 1,275, Gasteerpech in der Regel über 1,30 bis 1,33 spez. Gewicht. Handelsware sind Weichpech, mittelhartes Pech und Hartpech von folgenden Eigenschaften:

Weichpech erweicht bei 40° und schmilzt bei 50°, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe und läßt sich nur bei niedriger Temperatur in Stücke schlagen, die bei längerem Nebeneinanderliegen sich wieder vereinigen. Es zeigt hohen Glanz auf der Bruchfläche und fließt, in der Sonne liegend, bald zu einer träge laufenden Masse von spiegelartigem Glanz zusammen.

Mittelhartes Pech (Brikettpech) erweicht bei 60° und schmilzt bei ungefähr 70°: es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und läßt sich leicht in Stücke schlagen, die aber nur wenig scharfe Kanten zeigen. Der Wirkung der Sonne ausgesetzt, sinkt es bald zu einer formlosen Masse zusammen.

Hartpech beginnt bei etwa 80—85° zu erweichen und schmilzt zwischen 90 und 100°. Beim Zerschlagen zerfällt es in scharfkantige, klingende Schollen von mattem Glanz, welche sehr gut der Einwirkung der Sonne widerstehen.

Über die elementare Zusammensetzung des Pechs liegen mehrfache Untersuchungen vor. Habets (Lunge-Köhler, Ind. der Steinkohlenteers, Bd. I, S. 401) bestimmte in gutem Hartpech:

Kohlenstoff	75,32 Proz.
Wasserstoff	8,90 „
Sauerstoff	16,06 „
Asche	0,43 „
	100,71 Proz.

Dagegen fanden Constam und Rougeot (Glückauf 1906, S. 406 ff.) gelegentlich einer umfangreichen Arbeit über die Beurteilung von Steinkohlenbriketts und Brikettpech folgende Werte für

	Weichpech:	Mittelhartes Pech: (Brikettpech)
C	91,60 Proz.	von 85,14 Proz. bis 92,59 Proz.
H	4,89 „	„ 4,85 „ „ 4,60 „
O + N + S	3,20 „	„ 7,87 „ „ 2,77 „
Asche	0,31 „	„ 2,54 „ „ 0,04 „

Donath und Asriel (Chem. Revue 1903, Bd. X, S. 54) bestimmten in

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Weichpech	91,80 Proz.	4,62 Proz.
Mittelpech	94,32 „	2,98 „
Hartpech	93,16 „	4,36 „

Bestimmte Beziehungen zwischen der Härte des Pechs und seiner elementaren Zusammensetzung, die man wohl annehmen könnte, existieren somit nicht. Es muß aber bezweifelt werden, daß die von Donath und Asriel untersuchten Peche aus ein und demselben Teer stammen.

Nach den Untersuchungen von Constam und Rougeot schwankt die Verbrennungswärme des Pechs von 8100 bis 8900, sein Heizwert von 7850 bis 8650 Kal. Beim Erhitzen im offenen Tiegel bläht sich das Pech nach dem Schmelzen stark auf und hinterläßt unter Ausstoßung gelber, stechend riechender Dämpfe einen porösen Koks, dessen Menge innerhalb der Grenzen von 30 bis 60 Proz. (d. h. je nach dem Gehalt an fixem Kohlenstoff) schwanken kann.

In den gebräuchlichen Solventien ist das Pech mehr oder weniger leicht löslich, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol, leichter in Äther und Benzin, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, am leichtesten und vollkommensten in Anilin und Pyridinbasengemisch. Charakteristisch für diese Lösungen, die braun bis schwarz gefärbt erscheinen, ist die je nach dem Lösungsmittel verschieden nuancierte blaugrüne Fluoreszenz im auffallenden Licht.

Dabei hinterbleibt ein mehr oder weniger beträchtlicher (bei Koksofen- und Vertikalretortenteer 1,5 bis 10 Proz., bei Gasteer 20 bis 40 Proz.) kohliger Rückstand, sog. freier Kohlenstoff, dessen Zusammensetzung von Behrens (Dingl. Polyt. Journ. 208, S. 371) sowie von Donath

und Margosches (Chem. Ind. 1904, S. 220 ff.) wie folgt ermittelt worden ist.

	Behrens I	Behrens II	Donath u. Margosches
C	90,84 Proz.	91,92 Proz.	89,20 Proz.
H	3,06 „	3,16 „	2,30 „
N	—	—	0,70 „
Asche	0,40 „	0,87 „	0,67 „

Bestandteile. Das Pech enthält die nichtflüchtigen (freier Kohlenstoff, Aschenbestandteile) sowie die am schwersten und nicht unzersetzt flüchtigen bituminösen Bestandteile des Teers, aus welchen Carnelley (Journ. Chem. Soc. 1880, S. 714) zwei verschiedene Bitumen von pechartigem Aussehen isoliert hat, wovon eines vom Siedepunkt 427 bis 439 in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, während das andere, über 439° siedend, kaum in Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff sich löst.

Die chemische Natur dieser Stoffe ist noch gänzlich unerforscht; Kraemer (Ber. d. D. Chem. Ges. 1903, S. 645) vermutet, daß es die Produkte einer intramolekularen Wasserstoffwanderung sind, von truxenartigem Charakter, die sich aus den Molekülen ungesättigter Verbindungen auf ähnliche Weise wie das Truxen gebildet haben.

Neben diesen Substanzen finden sich noch Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Pyren, Akridine usw., welche durch Destillation unter Zersetzung der in der Hauptsache aus bituminösen Stoffen bestehenden Bestandteile des Pechs neben dickflüssigen schweren Ölen und roten, harzartigen Körpern daraus abgeschieden werden können.

Untersuchung. Die Untersuchung des Pechs als Zwischenprodukt erfolgt nach den später zu beschreibenden Vorschriften für die Untersuchung der Endprodukte.

Verarbeitung. In den meisten Fällen wird der Teer bis auf Hartpech abgetrieben, um die wertvolleren Öle nach Möglichkeit zu gewinnen. Die weitere Verarbeitung des Pechs als Retortenrückstand besteht in der Einstellung desselben auf mittelhartes und Weichpech oder der Herstellung von präpariertem (regenerierten) Teer für die verschiedensten Zwecke (Dachlack, Stahlwerksteer usw.) durch Zusatz von Öldestillationsrückständen nach Maßgabe der für diese Handelsprodukte geltenden besonderen Vorschriften über Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Konsistenz usw.

C. Die Endprodukte.

I. Handelsbenzole.

Die Handelsbenzole werden zu den verschiedensten technischen Zwecken verwendet und werden daher auch in sehr verschiedener Reinheit und Qualität in den Teerdestillationen hergestellt. Der größte Konsument ist noch immer die Anilinfarbenindustrie (Benzol, Toluol, Xylole, Cumole); beträchtliche Mengen von 90 proz. Benzol werden zum Carburieren von Leucht- und Wassergas verbraucht, und auch als flüssiger Leuchtstoff findet es steigende Anwendung (Zusatz zum Spiritus für Glühlicht, Denayrouzes und Fernholtzs Benzollampe). Die Gummi- und Lackindustrie nimmt gleichfalls nicht unbedeutende Mengen, namentlich der schweren Benzole (Solvent Naphtha), als Lösungsmittel und Ersatz für Terpentinöl auf. Immer mehr kommt das Benzol und besonders seine kältebeständigen höheren Homologen als Betriebsstoff für Explosionsmotore zum Ersatz des Benzins, dem es an Wirkungswert ungefähr gleichsteht, und des Spiritus, den es darin bei weitem übertrifft, in Aufnahme (Motorenbenzol, Ergin, Autin usw.), und für diese Zwecke besonders steht den Handelsbenzolen noch ein weites Absatzgebiet offen. Seit neuerer Zeit endlich wird das 90 proz. Benzol auch zur Denaturierung von Spiritus für gewerbliche Zwecke verwendet.

Entsprechend dem Verwendungszweck wechseln natürlich die Bedingungen, welche an die Qualität der Handelsbenzole gestellt werden. Diese betreffen die Siedegrenzen, das spez. Gewicht bei 15° C, das Verhalten gegen Schwefelsäure und Brom, den Gehalt an Paraffinen, Thiophen und Schwefelkohlenstoff sowie die Farbe und den Geruch, letzteres insbesondere bei den höher siedenden Benzolen.

Folgendes sind Handelsprodukte mit ihren vereinbarten Siedegrenzen und ungefähren spezifischen Gewichten:

Fabrikbezeichnung:	Handelsmarke:	Siedegrenzen:	Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ C:
Handelsbenzol I. .	90 proz. Benzol	bis 100° 90, bis 120° 100 Proz.	0,880—0,883
„ II .	50 „ „	„ 100° 50, „ 120° 90 „	0,875—0,877
„ III .	0 „ „	„ 100° 0, „ 120° 90 „	0,870—0,872
„ IV .	—	„ 130° 30, „ 141,5° 90 „	— —
„ V .	Solvent Naphtha I	„ 130° 0, „ 160° 90 „	0,870—0,880
„ VI	„ „ II	„ 145° 0, „ 175° 90 „	0,880—0,910
Handelsschwerbenz.	Schwerbenzol	„ 160° 0, „ 195° 90 „	0,920—0,945
Reinbenzol	80/81 proz. Benzol	95 Proz. innerhalb 0,8° siedend.	0.883—0,885
Benzol, thiophenfrei	—	95 „ „ 0,8° „	0,883—0,884
Toluol	Reintoluol	95 „ „ 0,8° „	0,870—0,871
Xylol	Reinxylol	bis 136° 0. bis 140° 90 Proz.	0.867—0,869
Cumol	—	„ 163° 0, „ 172° 90 „	0,886—0,890
Pseudocumol . . .	—	„ 167° 0, „ 170° 90 „	0,888—0,890

Nach Kraemer und Spilker (l. c. S. 38) ist die durchschnittliche Zusammensetzung der Handelsbenzole unter Vernachlässigung nebensächlicher Verunreinigungen die folgende:

	90 proz. Benzol Proz.	50 proz. Benzol Proz.	0 proz. Benzol Proz.	Solvent-Naphtha — 160° Proz.	Solvent-Naphtha — 175° Proz.	Schwerbenzol Proz.
Benzol	84	43	15	—	—	—
Toluol	13	46	75	5	—	—
Xylol	3	11	10	70	35	5
Cumol	—	—	—	25	60	80
Neutrales Naphthalinöl	—	—	—	—	5	15

Nicht berücksichtigt sind bei dieser Zusammenstellung ferner Cumaron und Inden, von welch letzterem im Schwerbenzol bis 40 Proz. und auch in der bis 175° siedenden, wenig gewaschenen Solvent-Naphtha II noch etwa 6 Proz. enthalten sind. Unter Benzol und Toluol sind die reinen Kohlenwasserstoffe, unter Xylol und Cumol die Gemische der drei isomeren Di- und Trimethylbenzole, wie sie im Teer vorkommen, verstanden. Als neutrales Naphthalinöl werden die flüssigen Begleiter des Naphthalinöls mit starkem Naphthalingehalt, welche auch das Tetra-, Penta- und das Hexamethylbenzol enthalten, bezeichnet.

Die genaue Zusammensetzung der Handelsbenzole geben die Genannten auf Grund äußerst sorgfältiger analytischer Untersuchung an gleicher Stelle wie folgt:

	90 proz. Benzol Proz.	50 proz. Benzol Proz.	0 proz. Benzol Proz.	Bemerkungen
Wasser	0,060	—	—	Der Wassergehalt des 90-proz. Benzols zeigt sich in der Regel nur im Sommer und kurze Zeit nach seiner Darstellung.
Paraffine	0,100	0,25	0,50	
Schwefelkohlenstoff	0,686	0,39	—	
Bromaddierende Körper	1,202	1,23	0,82	
davon Thiophen		(0,264 Proz.)		
Benzol	80,922	45,37	13,54	
Toluol	14,850	40,32	73,42	
Xylol	2,180	12,44	11,69	

Dieser Zusammensetzung sowie der obigen Tabelle über die Siedegrenzen und spezifischen Gewichte der Handelsbenzole entsprechen folgende Siedepunkte für normalen Luftdruck von 760 mm:

Handelsbenzol I (90 proz. Benzol):

81,0 bis 85° — 48,0 Proz.
„ 90° — 78,0 „
„ 95° — 87,5 „
„ 100° — 91,5 „

Handelsbenzol II (50 proz. Benzol):
78,0 bis 90° — 3,0 Proz.
„ 95° — 31,0 „
„ 100° — 52,0 „
„ 105° — 67,0 „
„ 110° — 77,0 „
„ 115° — 84,0 „
„ 120° — 90,0 „

Handelsbenzol III:
101 bis 105° — 11,0 Proz.
„ 110° — 49,0 „
„ 115° — 79,0 „
„ 119,5° — 90,0 „
„ 120° — 91,0 „
„ 125° — 95,0 „

Handelsbenzol IV:
125 bis 130° — 30,0 Proz.
„ 135° — 60,0 „
„ 140° — 87,0 „
„ 141,5° — 90,0 „

Handelsbenzol V:
135 bis 140° — 20,0 Proz.
„ 145° — 50,0 „
„ 150° — 75,0 „
„ 155° — 85,0 „
„ 159° — 90,0 „
„ 160° — 91,0 „

Handelsbenzol VI:
147 bis 150° — 5,0 Proz.
„ 155° — 25,0 „
„ 160° — 50,0 „
„ 165° — 72,0 „
„ 170° — 84,0 „
„ 173° — 90,0 „
„ 175° — 91,0 „

Handelsschwerbenzol:
160 bis 165° — 15,0 Proz.
„ 170° — 45,0 „
„ 175° — 70,0 „
„ 180° — 82,0 „
„ 187° — 90,0 „
„ 190° — 91,0 „

Reinbenzol: 79,5 bis 79,6° — 2,0 Proz.
„ 79,8° — 6,0 „
„ 80,0° — 10,0 „
„ 80,1° — 65,0 „
„ 80,2° — 94,0 „

Toluol:

110.2 bis 110,3°	— 15,0 Proz.
„ 110,4°	— 35,0 „
„ 110,5°	— 70,0 „
„ 110,6°	— 90,0 „
„ 110,7°	— 95,0 „

Cumol:

165 bis 166°	— 7,0 Proz.
„ 168°	— 37,0 „
„ 170°	— 70,0 „
„ 172°	— 90,0 „

Pseudocumol:

166 bis 167°	— 30,0 Proz.
„ 168°	— 90,0 „
„ 168,5°	— 95,0 „

Das Mischungsverhältnis der Benzolkohlenwasserstoffe in den Handelsbenzolen kann erheblich differieren, und die auf S. 408 tabellarisch gegebene Zusammensetzung entspricht daher keineswegs konstanten Gemischen, sondern sie zeigt nur die mittleren Werte typgemäßer Handelsprodukte. So z. B. erfüllen nach Kraemer und Spilker folgende künstliche Gemische bezüglich der Siedegrenzen die Anforderungen für 90 proz. Benzol:

1. 82,0 Proz. Benzol und 18 Proz. Toluol,
2. 92,2 Proz. Benzol und 7,8 Proz. Xylol,
3. 90,0 Proz. Benzol, 5,0 Proz. Toluol und 5,0 Proz. Xylol,
4. 82,0 Proz. Benzol, 15,0 Proz. Toluol und 3,0 Proz. Xylol.

von denen aber nur das letztere in seiner Zusammensetzung einem typkonformen 90 er Handelsbenzol gleichkommt.

a) Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Diese erfolgt ganz allgemein bei + 15° mit Hilfe der Mohrschen Wage; für die Betriebskontrolle kann man sich auch der Senkspindel bedienen. Schwankungen über die vereinbarten Grenzen deuten auf Verunreinigungen, und zwar nach unten mit den spezifisch leichteren Paraffinen, nach oben hauptsächlich mit Schwefelkohlenstoff, deren Mengen nach den weiter unten gegebenen Vorschriften gefunden werden.

b) Bestimmung der Siedegrenzen.

Die heute übliche Methode zur Bestimmung der Siedegrenzen der Handelsbenzole ist das Resultat einer Anregung von Lunge (Chem. Ind. 1884, S. 50) zur Erzielung gleichmäßiger Analysenmethoden und basiert auf dem von Bannow 1886 vorgeschlagenen Apparat unter Benutzung der Resultate der Arbeit von Lenders (Chem. Ind. 1889, S. 169) über den Einfluß des Barometerstands auf die Siedepunkte der Benzolkohlenwasserstoffe, einschließlich des Xylols. Fig. 64 und 65

zeigen den Apparat zur Ausführung der Destillation, wie er von Kraemer und Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 35) beschrieben wird. Als Siedegefäß dient eine, aus 0,6 bis 0,7 mm starkem Kupferblech getriebene Blase (Fig. 64) von 150 ccm Inhalt und kugelförmiger, am Boden schwach abgeflachter Gestalt mit einem 25 mm langen, oben 22, unten 20 mm weiten Stutzen zur Aufnahme des Siederohrs. Letzteres ist aus Glas hergestellt und besitzt bei 14 mm Weite eine gesamte Länge von 150 mm. In der Mitte ist es zu einer 30 mm weiten Kugel aufgeblasen, über welcher in einer Entfernung von 10 mm das 8 mm weite Ansatzrohr nahezu rechtwinklig angeschmolzen ist. Siederohr und Blase werden durch einen guten Korkstopfen miteinander verbunden. Zum Erhitzen der Blase dient ein einfacher, vollkommen mit blauer Flamme brennender Bunsenbrenner von etwa 7 mm Rohrweite oder eine dementsprechende Benzin- oder Spirituslampe. Der Brenner befindet sich in einem mit einer kleinen Türe versehenen Blechmantel, welcher je 10 mm über dem unteren und unter dem oberen Rand 4 runde Löcher zur Zirkulation der Verbrennungsluft besitzt (s. Fig. 65). Dieser kleine Ofen wird oben mit einer Asbestplatte bedeckt, in deren Mitte sich eine runde Öffnung von 50 mm

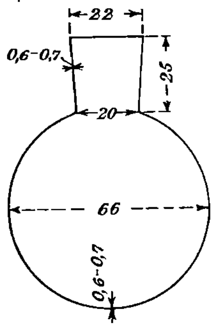


Fig. 64.

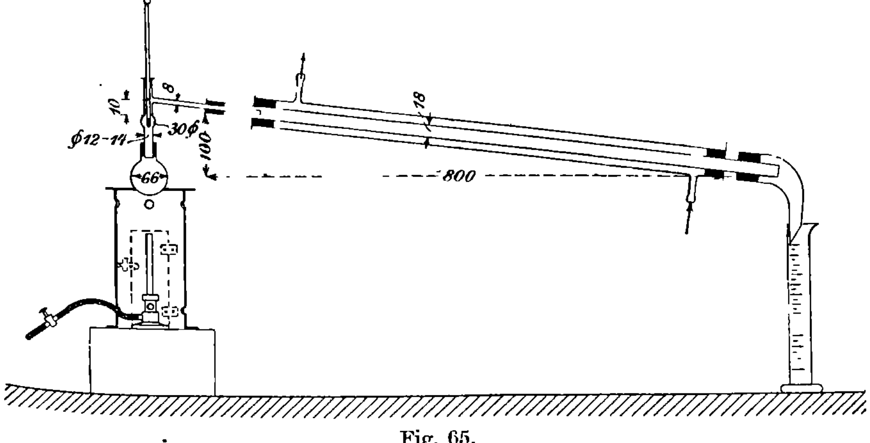


Fig. 65.

Weite befindet, in welche die kupferne Blase eingesetzt wird. Das Kühlrohr des gläsernen Liebigschen Kühlers besitzt eine Länge von 800 mm bei 18 mm Weite und ist so geneigt, daß der Ausfluß 100 mm tiefer liegt als der Eingang. Das aus dünnem Glas gefertigte, für Reinbenzole in $^1/_{10}$, für Handelsprodukte in $^1/_5$ Grad eingeteilte Thermometer soll etwa den halben Durchmesser des Siederohrs besitzen und muß so angebracht sein, daß sich das Quecksilbergefäß gerade in der Mitte der Kugel des

Siederohrs befindet; es ist von Zeit zu Zeit an einem reichsamtlich geprüften Normalthermometer zu vergleichen. Aus dem Kühler wird das Destillat vermittelst eines gekrümmten Vorstoßes in einen Maßzylinder von 100 ccm ohne Hals eingeführt und an dessen Wandung herablaufen lassen.

Die Füllung der Blase beträgt 100 ccm, und die Destillation wird so geführt, daß in der Minute 5 ccm (d. h. in der Sekunde 2 Tropfen) übergehen, und sie ist beendet, wenn 95 ccm überdestilliert sind. Um die durch den verschiedenen Barometerstand verursachte Fehlerquelle auszuschalten, kann man ein einstellbares Thermometer verwenden, oder nach dem Vorgang von Bannow die Thermometerskale dadurch einstellen, daß man aus der gleichen Blase 100 ccm destilliertes Wasser abtreibt und als Siedepunkt des Wassers (= 100°) den Stand des Thermometers ansieht, den es zeigt, wenn 60 ccm Wasser sich in der Vorlage befinden. Einfacher ist es aber, sich der aus den Arbeiten Lenders' ergebenden Korrektionszahlen zu bedienen, die in folgendem bestehen:

1. Bei einem Barometerstand von 720 bis 780 mm hat man, um die erhaltenen Destillationsprozente auf den normalen Barometerstand von 760 mm zu reduzieren,

bei 90 proz. Benzol 0,033 Proz.
„ 50 „ „ 0,077 „

für jeden Millimeter zu- oder abzuzählen.

2. Bei einem Barometerstand von 720 bis 780 mm hat man bei der Destillation zu 100° C für jeden Millimeter zu addieren oder davon abzuziehen:

bei 90 proz. Benzol 0,0453° C
„ 50 „ „ 0,0461° C

3. Für die reinen Produkte beträgt der Temperaturunterschied für jeden Millimeter innerhalb 720 bis 780 mm Barometerstand:

bei Benzol rund 0,043° C
„ Toluol 0,047° C
„ Xylol 0,052° C

Beispiel: Von einem 90 proz. Benzol seien bei einem Barometerstand von 721,2 mm bis 100° C 88,8 Proz. überdestilliert; sonst betragen die Destillationsprozente für 760 mm Barometerstand:

$$760 - 721{,}2 = 38{,}8 \text{ mm}$$
$$38{,}8 \times 0{,}033 = 1{,}28 \text{ Proz.}$$
$$88{,}8 - 1{,}28 = 87{,}52 \text{ „}$$

bei 100° C. Oder, es solle die Destillation desselben Benzols bei 730 mm Barometerstand ausgeführt werden, so hat man nach 2:

$$760 - 730 = 30 \text{ mm}$$
$$30 \times 0{,}0453 = 1{,}359^0.$$

Bei Ausführung der Destillation hätte man also nicht bei 100° sondern bei 100 — 1,359° = 98,641 oder rund 98,6° abzulesen, um die dem normalen Barometerstand von 760 mm entsprechende Anzahl Prozente zu finden.

c) Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Benzolkohlenwasserstoffe.

Einen genauen Einblick in die Mischungsverhältnisse der zu untersuchenden Benzole gewinnt man nur auf dem Wege der fraktionierten Destillation unter Anwendung eines größeren Quantums an Material und einer gut wirkenden Kolonne. Infolge des Auseinanderliegens der Siedepunkte: Benzol = 80,5⁰, Toluol = 111,0⁰, Xylole = 138—142⁰, Cumole = 163—175⁰ ist eine solche leicht durchführbar in gläsernen Kolonnenapparaten, von denen H. Kreis (Ann. Chem. Pharm. 254. S. 259) eine Anzahl auf ihren Wirkungswert bei Gemischen von Benzol und Toluol geprüft hat. Erwähnt seien hier die Apparate von Hempel und Monnet (Mon. Scient. 1887, S. 335, Chem.-Ztg. 1887) und für die Fraktionierung im größeren Maßstabe die ganz aus Metall und nach dem Prinzip der großen Kolonnenapparate konstruierte Laboratoriumskolonne von Claudon und Morin (Bull. Soc. Chim. 48, S. 804, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 85).

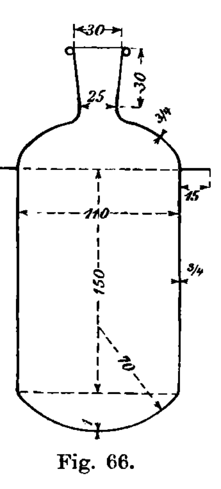


Fig. 66.

Nach Kraemer und Spilker (l. c.) geschieht diese Destillation nach Übereinkommen in einer Blase aus Kupferblech in der aus Fig. 66 ersichtlichen Form und Dimensionierung unter Anwendung von 1 kg des betreffenden Benzols. Als Kolonne dient ein LeBel-Henningerscher Kugelaufsatz von 60 cm Länge. Thermometer, Stellung des Kühlers, Weite desselben und Destillationsgeschwindigkeit sind die gleichen wie auf S. 411 u. f. beschrieben. Die Destillate dagegen werden in tarierten Flaschen aufgefangen und gewogen.

Einerlei, welchen der Apparate man anwendet, fängt man die einzelnen Fraktionen wie folgt auf:

bei 50- und 90 proz. Benzol:

bis 79⁰ = Benzolvorlauf,
79 „ 85⁰ = Benzol,
85 „ 105⁰ = Zwischenfraktion,
105 „ 115⁰ = Toluol,
Rest = Xylol.

bei Reinbenzol:

bis 79⁰ = Vorlauf,
79 „ 81⁰ = Benzol,
Rest = Nachlauf.

bei Toluol:

bis 109⁰ = Vorlauf,
109 „ 110,5⁰ = Toluol.
Rest = Nachlauf.

bei Xylol:

bis 135°	=	Vorlauf,
135 „ 137°	=	p-Xylol,
137 „ 140°	=	m-Xylol,
140 „ 145°	=	o-Xylol.
Rest	=	Nachlauf.

Nach dieser Vorschrift geben normale Handelsbenzole im Mittel folgende Zahlen:

	90 proz. Benzol	50 proz. Benzol
Vorlauf	1,0 Proz.	0,3 Proz.
Benzol	78,8 „	18,3 „
Zwischenfraktion	10,0 „	47,5 „
Toluol	8,0 „	23,7 „
Xylol	2,0 „	10,0 „
Destillationsverlust	0,2 „	0,1 „

	Reinbenzol	Toluol
Vorlauf	0,5 Proz.	0,3 Proz.
Benzol	98,0 „	—
Toluol	—	97,3 „
Nachlauf	1,2 „	2,2 „
Destillationsverlust	0,3 „	0,2 „

Xylol:

Vorlauf	1,3 Proz.
p-Xylol	15,0 „
m-Xylol	76,5 „
o-Xylol	5,0 „
Nachlauf	2,0 „
Destillationsverlust	0,2 „

Die Trennung der drei isomeren Xylole:

Para-Xylol,	Siedepunkt	138,5 korr.
Meta-Xylol,	„	140 „
Ortho-Xylol,	„	142 „

gelingt natürlich auf dem Wege der fraktionierten Destillation nicht vollständig. Sie ist aber zur Beurteilung des Wertes des Xylolgemisches von Wichtigkeit, weil die drei Isomeren nicht gleichen technischen Wert besitzen. Nach O. Jacobsen (Ber. 1877, S. 1009; ibid. 1881, S. 2628) besteht das technische Teerxylol aus 70—75 Proz. Metaxylol, 20—25 Proz. Paraxylol und 10—15 Proz. Orthoxylol; seine Zusammensetzung wird wohl mit der Natur des Teers, aus dem es stammt, wechseln. Es enthält ferner bis zu 10 Proz. Äthylbenzol (Noelting und Palmar, ibid. 1891, S. 1955) und auch größere Mengen flüssiger paraffinartiger Körper, welche selbst von rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

Jacobsen hat ein Trennungsverfahren angegeben, das auf dem Umstand beruht, daß Ortho- und Metaxylol schon von kalter konzentrierter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden, deren Natronsalze

sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen, daß dagegen Paraxylol selbst in der Wärme von konzentrierter Schwefelsäure kaum angegriffen und erst von schwach rauchendem Vitriolöl unter Bildung einer Sulfosäure gelöst wird. Hierbei bleiben die paraffinartigen Bestandteile zurück und können gewogen werden.

Levinstein (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 77) hat ein ähnliches Verfahren ausgearbeitet, bei dem er gleichzeitig noch das verschiedene Verhalten der isomeren Xylole gegen verdünnte Salpetersäure berücksichtigt. Nach A. Reuter (Ber. 1884, S. 2028) ist das Verfahren zu verwerfen, da es entgegen den Erfahrungen von Noelting, Witt und Forel (ibid. 1885, S. 2068) einen viel zu niedrigen Gehalt an Paraxylol ergibt. A. Reuter (Chem.-Ztg. 1889, S. 830 und 850) selbst hat dann eine Methode angegeben, welche auf der Tatsache basiert, daß eine Schwefelsäure von wenig mehr als 80 Proz. Gehalt auf m-Xylol noch unter Bildung der Sulfosäure einwirkt, dagegen auf o- und p-Xylol nicht, und daß ferner beim Sulfurieren des rückständigen Gemisches von o- und p-Xylol mit einem Überschuß von Schwefelsäure die Sulfosäure des p-Xylols aus der Reaktionsmasse auskrystallisiert, die des o-Xylols dagegen flüssig bleibt.

Ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung des Metaxylols im Handelsxylol hat Crafts (Compt. rend. 1892, **114**, S. 1110; Chem.-Ztg. 1892, Rep. S. 195) angegeben. Börnstein und Kleemann (Ber. 1891, Ref. S. 486) trennen die isomeren Xylole durch die Xylidine, bzw. das verschiedene Verhalten derselben gegen trockene schweflige Säure. Friedel und Crafts (Compt. rend. **101**, S. 1218) endlich haben eine Methode zur Trennung des Äthylbenzols vom Orthoxylol aufgefunden.

Für die analytisch wohl selten in Frage kommende Trennung der isomeren Trimethylbenzole verdanken wir O. Jacobsen (Ber. d. D. chem. Ges. 1876, S. 256) ein auf das verschiedene Verhalten der Sulfamide derselben gegen Alkohol gegründetes Verfahren.

d) Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen.

Die meisten dieser Verunreinigungen besonders fette Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, finden sich vermöge ihrer niedrigen Siedepunkte gerade im 90 proz. Benzol besonders angehäuft; andere, z. B. Inden, Cumaron, Äthylbenzol usw., mehr in den höhern Fraktionen. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigungen dienen vornehmlich die folgenden Methoden.

1. Für Schwefelkohlenstoff.

Der Nachweis gelingt nach Liebermann und Seyewitz (Ber. 1891, Ref. S. 788) am besten mit Phenylhydrazin. 10 ccm des zu untersuchenden Benzols werden mit 4 bis 5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1 bis 1½ Stunden stehen gelassen. Bei einem Gehalt

von nur 0,2 Gewichtsprozenten an Schwefelkohlenstoff erscheint der entstehendeNiederschlag von phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin

$$CS<\begin{matrix} S\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_5 \\ N_2H_3\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$$

noch ganz dick, die Flüssigkeit erfüllend, ist bei 0,03 Proz. noch ganz deutlich und scheint bei 0,02 Proz. an der Grenze der Reaktion angelangt zu sein. Zweckmäßig regt man die Bildung des Niederschlags durch Hineinwerfen eines Kryställchens von Sulfocarbazid an. Empfindlicher wird die Reaktion noch, wenn man das betreffende Benzol vorher destilliert und den Vorlauf, in welchem sich der Schwefelkohlenstoff anhäuft, zur Untersuchung verwendet. E. Votoček und R. Potmešil (Chem.-Ztg. 1891, Rep. 25 (76), S. 275) benützen zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffs die Hofmannsche Reaktion

$$CS_2 + 2\,C_6H_5\,.\,NH_2 = CS\,(NH\,.\,C_6H_5)_2 + H_2S,$$

welche speziell in alkalischer Lösung rasch verläuft. Das gebildete Alkalisulfid kann durch die Nitroprussidreaktion sicher und scharf entdeckt werden; die Reaktion ist eine der schnellsten, und der Nachweis soll nicht mehr wie 15 Min. in Anspruch nehmen.

Das Verfahren von Liebermann und Seyewitz kann gleichzeitig zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs dienen, wird aber, als zu zeitraubend, in den Fabriken kaum angewendet. Das gleiche gilt von Holland und Phillips (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 296) Rhodanammonium-Methode sowie dem sonst sehr genauen Verfahren von Goldberg (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 75). Dagegen wird die auf der A. W. Hofmannschen (Ber. 1880, S. 1732) Xanthogenatreaktion beruhende Methode (vgl. Nickels, Chem. News 43, S. 148, Biehringer, Dinglers Polyt. Journ. 276, S. 78, Journ. f. Gasbel. 1890, S. 341, und Schmitz-Dumont, Chem.-Ztg. 1897, S. 487 und 510) der titrimetrischen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs als wasserunlösliches Kupferxanthogenat heute ganz allgemein ausgeführt, und zwar nach folgender Vorschrift: 50 g des zu untersuchenden Benzols werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (11 g KOH in 90 g absolutem Alkohol) gut gemischt und einige Stunden bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Dann wird mit etwa 100 ccm Wasser geschüttelt, die wässerige Lösung vom Benzol getrennt, das letztere noch einige Male mit Wasser gewaschen und die Waschwässer mit der xanthogenathaltigen wässrigen Lösung vereinigt. Die gesamte Lösung oder ein aliquoter Teil derselben wird mit einer Kupfersulfatlösung titriert, die 12,475 g krystallisierten Kupfervitriol im Liter enthält, und von der 1 ccm = 0,0076 g CS_2 entspricht. Man neutralisiert mit Essigsäure und läßt so lange von der Kupferlösung einfließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrierpapier neben einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung gebracht, an der Berührungsstelle der Auslaufzentren eine rotbraune Zone von Ferrocyankupfer entstehen läßt. Der Endpunkt der Titration läßt sich auch leicht schon daran erkennen, daß der entstandene, anfangs fein verteilte Niederschlag von Kupferxanthogenat

sich zusammenzuballen beginnt. Bis zu einem Gehalt von 5 Proz. CS_2 reicht die angegebene Menge von alkoholischer Kalilauge aus, also für 90- und 50 proz. Benzol mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,2 bis höchstens 1,0 Proz. bzw. 0,0 bis 0,5 Proz. unter allen Umständen. Dagegen enthalten Benzolvorläufe häufig über 5 Proz. CS_2; es ist dann entweder die Menge des angewandten Vorlaufs zu reduzieren oder der anzuwendenden Kalilauge zu erhöhen. Höhere Benzole sind frei von CS_2. Vgl. auch Stavorius (Journ. f. Gasbel. 1906, S. 8).

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Schwefels ohne Rücksicht auf die Form, in welcher er anwesend ist, so können dazu die in der Mineralölindustrie gebräuchlichen Methoden verwendet werden. Irwin (Journ. Soc. Chim. Ind. 1901, S. 440) hat eine spezielle Methode für Benzol angegeben, auf die verwiesen werden muß. Bevorzugt wird die von Hempel (Gasanalyt. Math. 1900, S. 377) angegebene, von Graefe (Laboratoriumsbuch f. d. Braunkohlenind. 1908, S. 6) modifizierte Methode der Verbrennung in Sauerstoff.

2. Für Thiophene.

Eine charakteristische Reaktion zum Nachweis der Thiophene in Benzolen ist die mit Isatin und Schwefelsäure hervorgebrachte, Färbung. Dieselbe ist für Thiophen prachtvoll blau (Indophenin), für Thiotolen blau mit rötlichem Stich, für Thioxen rotviolett. Die Reaktion $C_8H_5N . O_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NO . S + H_2O$ wird wie folgt ausgeführt. In eine flache Porzellanschale, die vorher mit reiner Schwefelsäure ausgespült worden ist. Werden auf einige Körnchen Isatin einige Kubikzentimeter reine Schwefelsäure gegossen, darüber das Benzol geschichtet und mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen. Bei thiophenhaltigem Benzol bilden sich blaue Ringe um das Isatin die innerhalb einer Stunde nicht auftreten, falls das Benzol thiophenfrei war. Über die Ausführung der Reaktion vgl. auch F. W. Bauer (Ber. 1904, S. 1244 und 3128), Storch (ibid. S. 1961) und Liebermann und Peus (ibid. S. 2461). Als empfindliches Reagenz auf Thiophen empfiehlt Liebermann (ibid. 1887, S. 3231) Nitrososchwefelsäure oder Amylnitrit mit Schwefelsäure. Man stellt sich ein passendes Reagens her, wenn man reine englische Schwefelsäure unter Umrühren mit 8 proz. Natriumnitrit versetzt und so lange in offenem Gefäße stehen läßt, bis sie 6 bis 7 Proz. Feuchtigkeit angezogen und sich ein großer Teil des sauren Kaliumsulfats ausgeschieden hat.

Bei der Prüfung eines Benzols auf Thiophen gibt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Probiergläschen, schichtet 1 ccm Benzol darüber und schüttelt. Die an der Wandung des Glases sich ausbreitende Säure färbt sich zunächst nur braun, dann aber bei Anwesenheit von Thiophen alsbald grün und schließlich prachtvoll blau. Bei größerem Thiophengehalt tritt die Reaktion momentan ein, bei 2 bis 3 Proz. in einigen Minuten und bei sehr geringen Mengen erst nach etwa einer Viertelstunde. Nach Schwalbe (Ber. 1904, S. 324) versagt die Reaktion bei manchen neuerdings im Handel vorkommenden Kokereibenzolen;

Liebermann und Pens (l. c.) erhielten aber auch hier die Reaktion nach etwa 3 Stunden. In solchen extremen Fällen kann man die Reaktion dadurch verbessern, daß man nach dieser Zeit das Benzol abgießt und die im Reagenzglas bleibende Schwefelsäure mit ihrem mehrfachen Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure übergießt, wobei man meist eine schön blaue Lösung erhält.

Zur quantitativen Bestimmung des Thiophens im Handelsbenzol empfiehlt Denigès (Compt. rend. 120, S. 628 und 781; Ber. 1895, Ref. S. 348) eine viel freie Schwefelsäure enthaltende Lösung von Merkurisulfat, welche mit Thiophen einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, namentlich auch Wasser, unlöslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $(HgSO_4 . HgO)_2 . C_4H_4S + H_2O$ gibt, aus welchem durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelwasserstoff das Thiophen in Freiheit gesetzt wird. Die Ausführung geschieht folgendermaßen: In einer 60 ccm fassenden Flasche vereinigt man 20 ccm der Quecksilberlösung (hergestellt aus 50 g HgO, 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 L. Wasser) mit 2 ccm Benzol, verschließt die Flasche luftdicht und erwärmt sie eine Viertelstunde im kochenden Wasserbade unter zeitweiligem Schütteln. Nach dem Erkalten filtriert man den ausgeschiedenen Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser und trocknet bei 110 bis 115°. Das Gewicht des Niederschlags mal 0,0758 ergibt die Menge des Thiophens.

Man kann auch die Quecksilberlösung vor dem Zufügen des Benzols mit dem dreifachen Volumen acetonfreien Methylalkohols versetzen, wodurch vollständige Lösung des Benzols erfolgt, und der Niederschlag ohne Erwärmen in kürzester Frist ausfällt; dabei ist aber zu beachten, daß in letzterem Falle das Quecksilbersalz gegenüber dem Thiophen in großem Überschuß vorhanden sein muß, weil sonst ein Körper von der Zusammensetzung $SO_4 (HgO)_2 . Hg . C_4H_4S$ fällt, der sich unter geeigneten Bedingungen übrigens gleichfalls zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Thiophens verwenden läßt. Titrimetrisch läßt sich die Bestimmung des Thiophens nach Denigès (Bull. Soc. Chim. (3) 15, S. 1064; Ber. 1896, Ref. S. 1170) wie folgt ausführen: . 2 ccm Benzol werden mit 30 ccm acetonfreiem Methylalkohol gemischt, schnell mit 10 ccm einer Lösung aus 50 g rotem Quecksilberoxyd in 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser versetzt, tüchtig geschüttelt und nach 24stündigem Stehen die Verbindung

$$SO_4 \begin{matrix} < Hg - O \\ < Hg - O \end{matrix} > Hg\, SC_4H_4$$

abfiltriert. 21 ccm des Filtrats, entsprechend 1 ccm Benzol, werden in einem Literkolben mit 350 ccm Wasser, 15 ccm Ammoniak, 10 ccm Cyankaliumlösung (eingestellt auf eine $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung) und 5 bis 6 Tropfen einer 20 proz. Jodkaliumlösung versetzt. Die eventuell durch Erwärmen geklärte Flüssigkeit wird darauf mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung bis zur bleibenden Trübung titriert. Wenn n die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung ist, dann ist die Menge des in 1 L. Benzol enthaltenen Thiophens $x = (n - 0{,}3 \text{ ccm}) \times 2{,}8$ g.

Später hat Dimroth (Ber. 1902, S. 2035) gefunden, daß das Thiophen beim Behandeln von Benzol in der Siedehitze mit einer Quecksilberacetatlösung gebunden wird, und daß sich die Reaktion für die quantitative Bestimmung des Thiophens eignet.

Schwalbe (Chem.-Ztg. 1905, S. 895) hat die beiden Methoden nachgeprüft und gefunden, daß selbst absolut thiophenfreies Benzol mit Quecksilbersalzen die erwähnte Fällung gibt. Er erklärt daher die beiden Methoden für ungenau und hat auf die qualitative Indopheninreaktion zurückgegriffen, die er zu einer quantitativen kolorimetrischen Methode ausgestaltet hat, welche es gestattet, im Schüttelzylinder noch 0,5, im Schälchen noch 0,1 Proz. Thiophen zu entdecken.

Man kann Intervalle von 0,02 Proz. Thiophen gut erkennen, wobei 0,05 Proz. die untere, 0,5 Proz. die obere Grenze der Methode bezeichnet. Innerhalb dieser Grenzen aber schwankt der Gehalt der Handelsbenzole bzw. Reinbenzole an Thiophen.

Zur Ausführung der Bestimmungen sind eine Anzahl Testlösungen erforderlich, die man sich aus thiophenfreiem Benzol und absolut reinem Thiophen (ein von Kahlbaum bezogenes Präparat war analysenrein) bereiten muß. Die Konzentrationen 0,5, 0,25, 0,1, 0,075, 0,05, 0,025 und 0,01 Proz. reichen aus. Man bereitet sich ferner eine Auflösung von 0,5 g Isatin in 1000 g reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung ist monatelang haltbar. Es werden nun zweimal je 25 ccm Isatinschwefelsäurereagens in je einen 100-ccm-Meßkolben pipettiert, zu beiden Proben je 25 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure und zur einen 1 ccm der Benzol-Thiophen-Testlösung, zur anderen 1 ccm des zu untersuchenden Benzols hinzugefügt. Man verschließt mit dem Glasstöpsel, schüttelt 5 Minuten lang kräftig um, läßt absitzen und beobachtet auf weißer Unterlage die eintretende Färbung. Diese ist, falls der Thiophengehalt nicht unter 0,05 Proz. sinkt, unter allen Umständen zunächst oliv- bis bläulichgrün. Je geringer der Thiophengehalt, um so langsamer tritt die Färbung ein, und um so grünstichiger ist die zu beobachtende Nuance. Eine Beobachtungszeit von 15 Minuten genügt zur Erkennung des Resultates. Handelt es sich um Untersuchung eines Handelsbenzols, so fängt man mit 0,5 Proz. Test an und geht allmählich herunter. Der Test gibt in diesem Falle fast stets die sattere Nuance, der Gehalt der zu untersuchenden Probe ist also geringer. Bei Reinbenzolen genügt es, von 0,25 Proz., ja 0,1 Proz. Test absteigend zu prüfen. Wie schon erwähnt, liegt bei 0,05 Proz. die Grenze der Anwendbarkeit der kolorimetrischen Methode. Merkwürdigerweise gibt nämlich bei der geschilderten Behandlung im geschlossenen Kolben ein Thiophengehalt von 0,0259 überhaupt keine erkennbare Grünfärbung mehr, sondern lediglich graue, schwache Verfärbung der gelben Lösung des Isatinreagenses. Führt man dagegen die Reaktion, wie es bei der qualitativen Prüfung mittels des Isatinschwefelsäurereagenses üblich, im Porzellanschälchen aus, so erhält man bekanntlich anstandslos Grün- und bald auch Blaufärbung. Bedient man sich der Testlösungen von 0,025 und 0,01 Proz. Thiophengehalt, so kann man auch im Schälchen

diese niederen Konzentrationen kolorimetrisch unterscheiden, wenn man zu je 25 ccm der 0,05 proz. Isatinlösung je 1 ccm Testbenzol und zu untersuchendes Benzol gibt.

3. Für Paraffinkohlenwasserstoffe.

Das früher übliche Nitrierungsverfahren (vgl. die 4. Aufl. dieses Werkes, Bd. II, S. 729) ist wegen der ihm anhaftenden Fehlerquellen seither verlassen worden. Man bestimmt die Paraffinkohlenwasserstoffe heute durch Überführung der Benzole in die wasserlöslichen Sulfosäuren und behält im Rückstand alle nicht sulfurierbaren oder durch rauchende Schwefelsäure unzerstörbaren Substanzen, mithin auch Naphthene und Schwefelkohlenstoff, und kann den letzteren, nach der vorerwähnten Methode bestimmt, davon in Abzug bringen. Das Verfahren ist nach Kraemer und Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 43) folgendes: In einem geräumigen Scheidetrichter werden 200 g der Probe mit 500 g rauchender Schwefelsäure von 20 Proz. Anhydridgehalt unter Vermeidung stärkerer Erwärmung eine Viertelstunde lang geschüttelt und dann 2 Stunden lang absetzen lassen. Die verbrauchte Schwefelsäure wird abgezogen und diese Operation noch zweimal mit der gleichen Menge rauchender Schwefelsäure wiederholt. Nach Verbrauch von 1,5 kg dieser letzteren sind in der Regel die Kohlenwasserstoffe, außer den Paraffinen, dem Schwefelkohlenstoff und den Naphthenen, in Lösung gegangen. Man sammelt das im Scheidetrichter verbliebene Öl für sich und gießt die vereinigte Schwefelsäure auf ein gleiches Gewicht möglichst klein geschlagenen Eises, das sich in einem Dreiliterkolben befindet, unter Umschütteln mit der Vorsicht, daß keine Erwärmung über 40° C dabei eintritt. Dann destilliert man die ungelösten Kohlenwasserstoffe über der freien Flamme in einen 100 ccm fassenden Scheidetrichter ab, bis außer dem zuerst übergegangenen Öl noch 50 ccm Wasser überdestilliert sind. Auf diese Weise wird alles etwa von den Sulfosäuren gelöste oder in mechanischer Verteilung darin befindliche Öl gewonnen und nach dem Abziehen des Wassers mit dem ursprünglich abgezogenen Öl vereinigt. Darauf wird die Gesamtmenge des Öls so oft mit je 30 g rauchender Schwefelsäure von 20 Proz. geschüttelt, bis keine Volumabnahme mehr stattfindet. Die Anzahl der Gramme des mit geringen Mengen Wassers nachgewaschenen Öls hat man durch 2 zu dividieren, um den Prozentgehalt der Probe an Paraffinen zu finden. Dieser steigt bei 90, 50 und 0proz. Benzol kaum über 1 Proz.; Toluol enthält in der Regel keine, Xylol dagegen oft bis 3 Proz. Paraffine.

4. Für ungesättigte und verharzbare Substanzen.

Die Prüfung bezweckt festzustellen, ob die Reinigung der Benzole durch die Schwefelsäurewäsche in genügender Weise erfolgt ist, und verharzbare Substanzen wie Cumaron, Inden usw. nach Möglichkeit entfernt sind. Dies wird festgestellt:

a) Durch den Schwefelsäuretest (vorgeschlagen von J. K. Smith, Chem.-Ztg. 1899, S. 224), welcher nach Kraemer und

Spilker wie folgt ausgeführt wird. In einem 15 ccm fassenden Präparatenfläschchen werden 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 5 ccm der Probe 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, dann nach 2 Minuten langem Stehen mit einer Lösung von Kaliumbichromat in 50 proz. reiner Schwefelsäure verglichen, die sich in einer gleichen Flasche und im selben Volum wie die Schwefelsäure der Probe befindet und gleichfalls mit 5 ccm reinsten Benzols überschichtet ist. 50 proz., 90 proz. und technisches Benzol soll bei diesem Vergleich die Farbe einer Lösung von 0,5 bis höchstens 2,5 g Bichromat in 1 L. 50 proz. Schwefelsäure zeigen, Xylol von 1,0 bis 2,0 g im Liter, bei Reinbenzol und Toluol dagegen soll die Schwefelsäure farblos bleiben. Der Farbenton der als Typen dienenden Lösungen ist längere Zeit haltbar, dagegen ist die Überschichtung derselben mit Reinbenzol für jeden Vergleich von neuem vorzunehmen.

b) Durch die Bromtitration, welche trotz der Einwände Haeussermanns (Chem.-Ztg. 1887, S. 803) noch ausgeführt wird, allerdings wegen der Unbeständigkeit des Titers des Bromwassers mit einer Lösung von Kaliumbromid und Kaliumbromat, welche nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 8,0 g Brom aus 1 L. in Freiheit setzt. Die Ausführung geschieht nach Kraemer und Spilker wie folgt: Man pipettiert 5 ccm der Probe in ein 50 ccm fassendes Gläschen mit Glasstopfen, fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu und läßt aus einer Bürette schnell so viel der $^1/_{10}$ N.-Bromidbromatlösung (9,9167 g KBr + 2,7833 g $KBrO_3$ im Liter) zufließen, als nach 5 Minuten langem Schütteln von der Probe verbraucht wird. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, sobald das aufschwimmende Öl nach $^1/_4$ stündigem Stehen orangerot gefärbt bleibt, und ein Tropfen desselben auf frischbereitetem Jodkaliumstärkepapier momentan eine dunkelblaue Färbung gibt. Der Verbrauch an Brom (1 ccm = 0,008 g Br) ist direkt anzugeben. Zur Erzielung eines zuverlässigen Resultates bestimmt man erst in einer Vorprobe die ungefähre Menge der erforderlichen Bromlösung und führt hierauf zwei exakte Bestimmungen aus, aus deren Resultaten man das Mittel zieht.

Reinbenzol und Reintoluol sollen schon nach Zusatz von $^1/_{10}$ ccm Bromlösung deutliche Bromreaktion geben, während 90- und 50 proz. Benzol im Mittel 0,6, selten über 1 Proz. entfärben. Handelsxylol entfärbt innerhalb weniger Minuten 2 Proz. Brom, dessen Menge sich nach längerem Stehen erheblich vermehrt.

Nach einer in manchen Anilinfarbenfabriken üblichen Methode zur Bestimmung des Reinigungsverlustes technischer Benzole beim Behandeln mit Schwefelsäure werden 1000 g des Benzols oder Toluols in einem geräumigen Scheidetrichter eine halbe Stunde lang mit 125 g Schwefelsäure von 66° Bé tüchtig durchgeschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Nach beendigter Trennung der beiden Schichten im Scheidetrichter zieht man die Reinigungssäure vorsichtig ab und wäscht das Benzol mehrmals mit je 200 ccm Wasser und zuletzt mit schwacher Natronlauge von höchstens 5 bis 10° Bé nach. In der Regel genügt

diese Reinigung, und nur bei ganz schlechten Benzolen muß man sie noch ein zweites und selbst ein drittes Mal, diesmal aber nur mit je 50 g Schwefelsäure, wiederholen. Ob dies notwendig ist, erfährt man durch die bereits erwähnte Reaktion mit Bromwasser, indem man das dazu benutzte Benzol stets wieder zur Hauptmenge zurückgibt. Das gewaschene Benzol wird darauf mit einigen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen den angewandten 1000 g und der jetzt gewogenen Menge ist der Reinigungsverlust.

e) Unterscheidung der Benzole von den Benzinen des Erdöls, Braunkohlen- und Schieferteers usw.

Diese gelingt natürlich sofort durch den Geruch, sicherer durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts, welches bei Steinkohlenteerbenzolen nicht unter 0,870, bei den anderen Produkten dagegen selten über 0,700 beträgt. Charakteristisch ist auch das verschiedene Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure und rauchende Schwefelsäure, welches zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung einer etwaigen Verunreinigung des Teerbenzols mit Petroleumbenzin u. dgl. dienen kann. Auf eine vergleichende Charakteristik derselben von Allen (Chem. News 40, S. 101) sei aufmerksam gemacht.

Nach A. Lainer (Chem. Revue 1897, S. 55) wird Benzol beim Schütteln mit Spuren von höchstens 95proz. Alkohol kräftig getrübt, während Benzin klar bleibt.

Hierzu fügt noch Gawalowski (Chem. Zentralbl. 1897, 1, S. 1038) als äußerst charakteristisch das Verhalten gegen Pikrinsäure, welche in Petrolbenzin beinahe unlöslich ist, sich in Benzol jedoch sehr leicht mit dunkelgelber Farbe löst. Konzentrierte Lösungen von Pikrinsäure in Benzol geben beim Versetzen mit Petrolbenzin einen krystallinischen Niederschlag der Säure.

Das Verhalten der beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen gegenüber Steinkohlenteerpech benutzt Holde (Fischers Jahresber. 1895, S. 554) zum Nachweis der Verfälschung des einen mit dem andern. Er erschöpft pulverisiertes Teerpech vollkommen mit hochsiedendem Petroleumdestillat, trocknet es und bewahrt es zum Versuch auf. Von diesem so präparierten Pech bringt er eine Messerspitze voll auf ein kleines Filter und übergießt es mit 5 ccm des zu prüfenden Benzins. Die Gegenwart des Benzols in Petrolbenzin von 0,64 und 0,7 spez. Gew. kann man an der Gelbfärbung des Filtrats bis auf 5—10 Proz. erkennen. In bis 35° siedendem Benzin erzeugte erst ein Zusatz von 10 Proz. Benzol deutliche Gelbfärbung mit präpariertem Pech. Durch Vergleichsproben kann man aus der Intensität der Färbung die annähernde Menge des zugesetzten Benzols erfahren. Umgekehrt kann man auch aus der Färbung eines Benzols durch Teerpech auf dessen Gehalt an Petroleumbenzin schließen.

Nach Valenta (Chem.-Ztg. 1906, Nr. 25) sind die leichten und schweren Destillate des Steinkohlenteers vollkommen löslich in Di-

methylsulfat, während sich Petrolöle wenig oder gar nicht, Braunkohlenteeröle nach Graefe (Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, S. 134) nur wenig in Dimethylsulfat lösen. Durch Ausschütteln mit der 1½ fachen Menge Dimethylsulfat kann man nach diesen Autoren bei Gemischen von Steinkohlenteerölen mit schweren Petrolölen direkt aus der Volumverminderung die Menge des Steinkohlenteeröls ablesen, bei Braunkohlenteerölen findet man stets etwa 10 Proz. mehr, vorausgesetzt, daß es sich um kein reines Braunkohlenteeröl handelt. Für Vergleichszwecke gibt Graefe in nachstehender Tabelle die Löslichkeit verschiedener reiner Öle und Gemische in der 1½ fachen Menge Dimethylsulfat.

Braunkohlenteeröle:		Petrolöle:	
Benzin	20 Proz.	Leichtes Benzin	12 Proz.
Solaröl	30 „	Benzin	15 „
Putzöl	29 „	Schweres Benzin	15 „
Helles Paraffinöl	15 „	Russisches Petroleum	6 „
Rotöl	24 „	Amerik. Waterwhite	4 „
Gasöl	29 „	„ Standardwhite	4 „
Schweres Paraffinöl	18 „	Galizisches Petroleum	7 „
Sehr schweres Paraffinöl	20 „	Paraffinum liquidum	0 „
		Gasöl	4 „

In folgenden Gemischen (es wurde je so viel Steinkohlenteeröl und anderes Öl gemischt, daß beide zusammen 100 ccm ergaben) wurde an Steinkohlenteeröl gefunden:

Proz. Steinkohlenteeröl angewandt:	Gemisch Benzol u. Ligroin; gefunden Benzol:	Steinkohlenteerleichtöl u. Petroleum; gefunden Leichtöl:	Steinkohlenteerschweröl u. Gasöl aus Erdöl; gefunden Schweröl:	Steinkohlenteerschweröl u. schweres Braunkohlenteeröl; gefunden Schweröl:
10	22 Proz.	12,5 Proz.	11 Proz.	25 Proz.
20	30 „	20 „	20 „	29 „
30	45 „	30 „	30 „	39 „
40	60 „	40 „	39 „	49 „
50	76 „	50 „	50 „	59 „
60	92 „	61 „	60 „	69 „
70	100 „	75 „	70 „	79 „
80	100 „	85 „	81 „	89 „
90	100 „	97 „	91 „	98 „
100	100 „	100 „	100 „	100 „

Über die Bestimmung von Benzol, Petroleum und Petroldestillaten in Terpentinöl u. dgl. hat R. Böhme (Chem.-Ztg. 1906, S. 633) eine Arbeit geliefert, auf die verwiesen werden muß.

Der Nachweis geringer Mengen von Toluol im Reinbenzol gelingt nach Raikow und Uerkewitsch (Chem.-Ztg. 1903, S. 295) durch Nitrieren des Kohlenwasserstoffs und Versetzen des Nitroprodukts mit festem Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur. Reines Nitrobenzol bleibt dabei farblos, während sich ein minimaler Gehalt an Nitrotoluol durch eine gelbbraune Färbung zu erkennen gibt.

II. Naphthalin.

Das Naphthalin kommt gleichfalls im Zustand verschiedener Reinheit und in verschiedener Form in den Handel, je nach dem Zweck, dem es dienen soll; als abgetropftes oder gepreßtes Rohnaphthalin als Rohmaterial für die Rußfabrikation, für die Konservierung roher Häute und neuerdings als Motorenbetriebsstoff; als reines Destillat in Stücken oder zerkleinert bis zur Pulverform für die Anilinfarben-Industrie; als Sublimat für die Rauchwaren-Industrie und als Mottenschutzmittel; in Form von komprimierten Tabletten, Kerzen oder Kugeln für den Hausgebrauch und zur Desinfektion von Pissoirs u. dgl.

Die Untersuchung des Rohnaphthalins ist schon unter „Leichtöl“ besprochen worden.

Die Anilinfarbentechnik verlangt ein fast chemisch reines Naphthalin, das ohne Rückstand sich verflüchtigt, mindestens bei 79,6—79,8° schmilzt und bei 217—218° siedet; es darf keinen fremden Geruch zeigen und muß sich in Petroleumbenzin zu einer wasserhellen, nicht gefärbten Flüssigkeit lösen. Die daraus durch Sulfurieren gewonnene Monosulfosäure soll keinen grauen Stich zeigen, und das Natronsalz derselben muß schneeweiß sein. Diesen Anforderungen entspricht das Naphthalin nur dann, wenn es sich beim Liegen an der Luft und dem Licht nicht gelb färbt und beim Auflösen in reinster, konzentrierter, wasserheller Schwefelsäure dieser nur eine schwach rosarote Farbe erteilt.

Auf Licht- und Luftbeständigkeit der Farbe des Naphthalins prüft man, indem man Proben desselben auf Uhrgläsern über reine, konzentrierte, nicht rauchende Salpetersäure unter einer Glasglocke stellt. Es sollte dabei wenigstens 1—2 Stunden farblos bleiben; nach einigen Stunden färbt sich auch das reinste Naphthalin infolge der Bildung von Nitroprodukten oberflächlich gelb.

Bei nicht genügender Reinigung enthält das Naphthalin leicht Spuren von Phenolen, welche sich durch Extrahieren mit Natronlauge, Übersättigen der Lösung mit Salzsäure und Versetzen der filtrierten, sauren Flüssigkeit mit Bromwasser als Tribromphenol (s. bei der Untersuchung der Karbolsäure) nachweisen lassen. Basische Körper finden sich selten darin; sie können auf bekannte Weise durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Übersättigen des Filtrats mit Natronlauge und Abtreiben der Flüssigkeit mit Dampf an ihrem charakteristischen Geruch erkannt werden.

Als Schmelzpunkt des Reinnaphthalins wird nach Übereinkommen der Erstarrungspunkt betrachtet, welcher nach der Methode von Shukoff (Chem.-Ztg. 1901, S. 1111) bestimmt wird. Die Ergebnisse dieser Methode sind außerordentlich scharf und weichen auch bei der Ausführung durch verschiedene Beobachter kaum um $^1/_{10}{}^0$ voneinander ab (vgl. Graefe, l. c. S. 77). Der Shukoffsche Apparat besteht aus einem doppelwandigen Glasgefäß, dessen Isoliermantel evakuiert ist, und einem in $^1/_{10}{}^0$ eingeteilten Thermometer, das vermittelst eines durchbohrten Korks in das Glasgefäß eingesetzt wird. Man füllt das Gefäß

mit geschmolzenem, wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzten Naphthalin und setzt das Thermometer ein, welches sich sofort mit einer Schicht von erstarrtem Naphthalin überzieht. Der Punkt, bei welchem, nachdem das Thermometer sich angewärmt hat, die Quecksilberkugel wieder blank wird, wird als angenäherter Schmelzpunkt betrachtet.

Das Thermometer steigt und zeigt schließlich die Temperatur des geschmolzenen Naphthalins. Man wartet nun, bis das Thermometer bis etwa 3° über den angenäherten Schmelzpunkt gefallen ist, und schüttelt dann das Gefäß, bis sein Inhalt sich trübt. Unter ständiger Beobachtung des Thermometers bleibt dann das Gefäß in der Ruhe stehen, bis die Temperatur konstant bleibt. Es ist dann diejenige Temperatur, bei welcher der Quecksilberfaden mindestens 5 Minuten auf gleicher Höhe stehen bleibt, der wahre Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt des Naphthalins.

Für den Nachweis und die Bestimmung des Naphthalins sind folgende Methoden bekannt geworden. Zur Bestimmung desselben im Teer wird nach White und Ball (Journ. Gas Lighting usw. 1904, S. 262 und 323) ungefähr 1 g Teer in ein 50 ccm fassendes Erlenmeyersches Kölbchen abgewogen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist, wovon die eine Bohrung als Lufteinlaß dient, während die zweite ein U-Rohr trägt, dessen erste 2/3 mit gebranntem Kalk und der Rest mit Glaswolle und P_2O_5 gefüllt ist. Der ganze Apparat befindet sich in einem Luftbad bei 70 bis 80° C. Der Ausgang des U-Rohres wird außerhalb des Luftbades vermittelts eines kurzen Stückchens Gummischlauch mit einem zweiten gewogenen U-Rohr verbunden, welches in Eiswasser eingetaucht ist. Ein Aspirator saugt mit einer Geschwindigkeit von 2 L. in der Stunde einen Luftstrom durch den Apparat, welcher das verflüchtigte Naphthalin mitführt, das sich in dem abgekühlten U-Rohr abscheidet. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis das zweite U-Rohr keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Obgleich das Naphthalin nicht ganz rein ist, ist die Methode nach den Angaben von White und Ball für gewöhnliche Zwecke doch genau genug.

An derselben Stelle geben die genannten Autoren auch eine Methode für die Bestimmung des Naphthalins im Leuchtgas in den verschiedenen Stadien der Reinigung, auf welche verwiesen werden muß.

In Warenproben wird sich das Naphthalin fast stets durch seine große Flüchtigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen und seinen charakteristischen Geruch nachweisen lassen. Vohl (Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteers, Bd. I, S. 173) hat ein Verfahren angegeben, das auf der roten Farbenreaktion beruht, welches sein Nitroprodukt, mit rauchender Salpetersäure erhalten, mit Schwefelalkalien beim Kochen gibt, indessen wenig zuverlässig ist.

Nach Küster (Ber. 1894, S. 1101) läßt sich das Naphthalin quantitativ in Form seiner Doppelverbindung mit Pikrinsäure ($C_{10}H_8 + C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH$) bestimmen. Man kann titrimetrisch verfahren, wenn man einen Überschuß von wässeriger Pikrinsäure verwendet und diesen zurücktitriert. Substanzen, welche gleichfalls Pikrate

zu bilden imstande sind (und dies tun bekanntlich eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe usw.), dürfen dabei nicht anwesend sein.

Über den Nachweis von Kolophonium in Naphthalin vgl. Hodurek (Österr. Chem.-Ztg. 1902, S. 555).

III. Anthracen.

Das Anthracen kommt niemals im Zustande der Reinheit, sondern nur als Rohprodukt mit wechselndem Gehalt an Anthracen im Handel vor. Man unterscheidet bei englischem Anthracen eine „A"- und eine „B"-Qualität. Erstere ist meistens höherprozentig (etwa 40—50 Proz. Reingehalt) und enthält weniger Paraffin und Methylanthracen als die B-Qualität, welche vornehmlich aus Teer stammt, bei dessen Entstehung Cannel- und andere, Produkte der Fettreihe gebende, Kohlen mitgewirkt haben.

Zeidler (Ann. d. Chem. 191, S. 285) und andere haben das Rohanthracen des Handels einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei folgende Körper isoliert: Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Carbazol, Anthracen, Akridin, Fluoranthen, Pseudophenanthren, Pyren, Methylanthracen, Chrysen, Parachrysen (Picen?), Phenylnaphthylcarbazol (Chrysogen?). Ferner finden sich darin noch Naphthalin und feste Paraffine.

Die chemisch-technische Untersuchung der Handelsware hat es nur mit der Bestimmung des Reingehaltes und der Prüfung auf schädliche Verunreinigungen, wie Methylanthracen, Paraffin usw., zu tun.

a) Probenahme.

Hierfür gilt im allgemeinen das auf S. 8—17 im I. Band dieses Werkes Gesagte. Die das Anthracen enthaltenden Packfässer werden an jedem Boden, häufig auch noch an zwei Seiten des Bauches angebohrt und in jede Bohrung der Gawalowskische oder Angersteinsche Probestecher eingetrieben. Die vereinigten Proben werden zunächst in einer größeren Reibschale oder dgl. gut durcheinander gearbeitet und schließlich durch ein feines Sieb geschlagen. Von dieser Mischung werden drei Muster gezogen und versiegelt; eines für den Käufer, eines für den Verkäufer und ein drittes für den zur Entscheidung etwaiger Differenzen gemeinschaftlich bestimmten Unparteiischen.

b) Analyse.

Die Bestimmung des Anthracens in der Handelsware geschieht heute ausschließlich in der Form von Anthrachinon nach der von E. Luck (Zeitschr. f. anal. Chem. 16, S. 81) gegebenen, im Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main ausgearbeiteten Methode. Frühere Bestimmungsmethoden (vgl. Auerbach, Das Anthracen, S. 12 u. f.) sind die Alkoholanalyse, Perkins Petroleum- und Schwefelkohlenstoffanalyse, Cohns Schwefelkohlenstoffmethode nebst verschiedenen Modifikationen. Nach den entschei-

denden Versuchen von F. H. Davis und Lucas sind diese sämtlichen Methoden für die Zwecke der Handelsanalyse unbrauchbar und können daher hier nur erwähnt werden.

Das Lucksche Verfahren, das häufig auch als „Höchster Anthracenprobe“ bezeichnet wird, wird wie folgt ausgeführt: In einen Glaskolben von 500 ccm Inhalt wägt man 1,0 g des zu untersuchenden Rohanthracens ein und übergießt dasselbe mit 45 ccm Eisessig. Auf den Hals des Kolbens setzt man mit Hilfe eines guten Korkstopfens ein Kühlrohr von etwa 75 cm Länge, an dessen oberem Ende man mit Hilfe zweier Kautschukringe (von passendem Gummischlauch abgeschnitten) ein Reagenzgläschen von etwa 50 ccm Inhalt befestigt. In dieses bringt man eine Lösung von 15 g krystallisierter Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt des Kolbens auf einem Sandbad zum gelinden Sieden. Mit Hilfe eines kleinen Kapillarhebers, dessen stündliche Leistungsfähigkeit für die Chromsäurelösung man vorher ausprobiert hat, läßt man diese nun so zu dem kochenden Inhalt des Kolbens fließen, daß die Dauer des Zusatzes 2 Stunden beträgt. Statt des Kapillarhebers kann man sich auch eines kleinen Tropftrichters bedienen, doch ist die Wirkungsweise des Hebers sicherer und bedarf keiner Regulierung.

Nachdem alle Chromsäurelösung zugelaufen ist, läßt man den Inhalt des Kolbens noch weitere 2 Stunden kochen, natürlich unter der Vorsicht, daß aus dem Kühlrohr keine Dämpfe entweichen, sondern daß alles Destillat kondensiert wird und zurückfließt, und läßt dann erkalten und 12 Stunden stehen. Man setzt darauf dem Inhalt des Kolbens 400 ccm Wasser zu, worauf das gebildete Anthrachinon sich noch vollständig abscheidet, und filtriert. Den Filterinhalt wäscht man zunächst mit kaltem, destilliertem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem Wasser, bis das Filtrat beim Ansäuern klar bleibt, und schließlich mit kochendem, reinem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Filtrats.

Das Filter nimmt man vorsichtig vom Trichter ab, breitet es auf einer reinen Glasplatte sorgfältig aus und spült seinen Inhalt mit der Spritzflasche in eine kleine, flache Porzellanschale, dampft ein und trocknet bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Hat man die Schale vorher gewogen, so ergibt die Differenz der Wägung nach dem Trocknen das Gewicht des Rohanthrachinons. Dieses übergießt man in dem Schälchen mit 10 g rauchender Schwefelsäure von 68° Bé und erhitzt 10 Minuten auf kochendem Wasserbad oder besser im Luftbad auf 112°. Die Schale läßt man darauf zur Wasseranziehung 12 Stunden an einem feuchten Ort stehen und spült dann deren Inhalt mit 200 ccm Wasser in eine Schale von etwa 3—400 ccm Inhalt, läßt erkalten, filtriert und wäscht wie oben den Filterinhalt erst mit kaltem, reinem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem Wasser und zuletzt mit reinem, heißem Wasser.

Den Inhalt des Filters spült man in ein kleines Porzellanschälchen, dampft ein und trocknet bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Hierauf

erhitzt man das Schälchen auf dem Sandbad, bis alles Anthrachinon sich verflüchtigt hat, läßt im Exsikkator erkalten und wägt wieder. Die Differenz zwischen den beiden letzten Wägungen gibt das Gewicht an reinem Anthrachinon, welches sich aus der Relation: 100 Chinon = 85.58 Anthracen leicht auf Anthracen umrechnen läßt. Eine Korrektur für das nach dieser Methode in Eisessig gelöst bleibende Chinon (vgl. Holland, Zirkular vom Februar 1879, Manchester) ist nicht zulässig, da sich dieser Fehler ausgleicht mit andern, welche aus dem Gehalt des Rohanthracens an Methylanthracen und Paraffin und der daraus bedingten Anwesenheit von Anthracencarbonsäure im Anthrachinon resultieren.

Zur Ersparung der Umrechnung des gefundenen Anthrachinons in Anthracen hat Lunge (Ind. des Steinkohlenteers, Lunge-Köhler; IV. Aufl., S. 467) die nachstehende Tabelle aufgestellt:

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
1	0,86	35	29,95	68	58,21
2	1,71	36	30,81	69	59,06
3	2.56	37	31,66	70	59,91
4	3,42	38	32,53	71	60,77
5	4,28	39	33,38	72	61,62
6	5,14	40	34.23	73	62,47
7	5,99	41	35,09	74	63,33
8	6,86	42	35,94	75	64,19
9	7,71	43	36,79	76	65,05
10	8,56	44	37,65	77	65,90
11	9,42	45	38,51	78	66,77
12	10,27	46	39,37	79	67,62
13	11,16	47	40,22	80	68,46
14	11,98	48	41.09	81	69,32
15	12,84	49	41,94	82	70,17
16	13,70	50	42,79	83	71,02
17	14,55	51	43,65	84	71,88
18	15,42	52	44,50	85	72,74
19	16,27	53	45,35	86	73.60
20	17,12	54	46,21	87	74,45
21	17,98	55	47,07	88	75,32
22	18,83	56	47,93	89	76,17
23	19,68	57	48,78	90	77,02
24	20,54	58	49,65	91	77,88
25	21,40	59	50,50	92	78,73
26	22,26	60	51,35	93	79,58
27	23,11	61	52.21	94	80,44
28	23,98	62	53,06	95	81,30
29	24,83	63	53,91	96	82,16
30	25,67	64	54,77	97	83,01
31	26,53	65	55,63	98	83,87
32	27,38	66	56,49	99	84,73
33	28,23	67	57.34	100	85,58
34	29,09				

Nach Basset (Chem. News 73, S. 178) enthält das so dargestellte Chinon noch gewisse Verunreinigungen, welche die Analysenresultate etwas zu hoch ausfallen lassen; er schlägt vor, das Chinon noch einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen, wobei es einen Verlust von 1—2 Proz. und mehr erleiden soll, während chemisch reines Chinon unverändert bleibt. Ferner hat er gefunden (ibid. 79, S. 157), daß das Resultat der Analyse auch durch die Reinheit des verwendeten Eisessigs beeinflußt wird. So reduzierte ein Eisessig vom Schmelzpunkt 16,7° für sich allein von 15 g Chromsäure in 24 Tagen 0,16 g, ein anderer, geringe Mengen von Aldehyd und Aceton enthaltender, vom Schmelzpunkt 13,3° sogar 0,87 g. Nach vierstündigem Kochen unter Einhaltung der für die Chinonanalyse gültigen Bestimmungen hatte die reinere Qualität 4,44, die andere 6,45 g Chromsäure von 15 g reduziert. Für die Anthracenprüfung ergeben sich daraus folgende Fehlerquellen: Bei der Verwendung geringerer Essigsäure werden die Resultate zu hoch ausfallen; beim Aufbewahren der fertigen Chromsäurelösung wird ihre Stärke durch Reduktion abnehmen, was dieselbe Wirkung auf das Resultat ausübt.

Nach C. Nicol (Zeitschr. f. anal. Chem. 1876, S. 318) soll sich das Anthracen im Steinkohlenteer direkt auf folgende Weise bestimmen lassen. Man destilliert 20 g Teer in einer Retorte und fängt die Dämpfe in einem U-Rohr auf, das im Paraffinbad auf 200° erhitzt wird. Dabei verflüchtigen sich alle leichter siedenden Bestandteile, während das Anthracen und seine Begleiter in der Vorlage zurückbleiben. Da im Hals der Retorte ein Teil des Anthracens haften bleibt, so schneidet man diesen ab, zertrümmert das Glas und gibt die Splitter zum Inhalt der Vorlage. Dieser wird darauf in Eisessig gelöst und die Bestimmung des Anthracens nach der Methode von Luck ausgeführt. Dies Verfahren kann indessen keineswegs zuverlässige Resultate ergeben, weil man es nicht in der Hand hat, die Destillation genau wie im großen abzubrechen, und daher leicht eine weitgehendere Zersetzung des Pechs erfolgen kann.

c) Erkennung und Bestimmung schädlicher Verunreinigungen.

Wir haben erwähnt, daß das Methylanthracen ein gefürchteter Begleiter des Rohanthracens ist, weil es die Nuance des aus solchem Anthracen hergestellten Alizarins in unliebsamer Weise beeinflußt. Diesen Bestandteil zeigen vornehmlich Anthracene, die aus Cannelkohlenteer oder aus Steinkohlenteerpech destilliert worden sind. Bei seiner Anwesenheit zeigt das bei der Analyse gewonnene Chinon nicht die charakteristischen reinen Nadeln, sondern es erscheint in mehr verfilzter Beschaffenheit. Über die Natur dieser verfilzten Masse ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. Schultz und Japp (Ber. 1877, S. 1049), welche das Methylanthracen in Rohanthracen zuerst aufgefunden haben, beschreiben eine Methode zu dessen Abscheidung, welche auf der vorgängigen Oxydation des Anthracens durch Bichromat und Schwefelsäure mit darauf folgender Destillation des Rückstandes und

Behandlung des Destillates mit Alkohol beruht; aus der alkoholischen Lösung krystallisiert zunächst das Phenanthren, aus dessen Mutterlauge das Methylanthracen gewonnen werden kann. Nach A. G. Perkin (Journ. Soc. Dyers and Col. 1897, Aprilheft; Chem. Zentralbl. 1897, S. 447) ist die beste Wertbestimmung für ein methylhaltiges Anthracen in zweifelhaften Fällen stets die Verarbeitung auf Alizarin.

Ein wesentlicher Bestandteil des Rohanthracens ist das Phenanthren, das in letzter Zeit als Rohmaterial in der Farbenindustrie eine erhöhte Bedeutung gewonnen hat. Zu seiner Bestimmung geben Kraemer und Spilker folgende Methode an, die aber nur einigermaßen brauchbare Resultate liefert, wenn ein recht phenanthrenreiches Material vorliegt: 1 kg Rohanthracen wird in 2 kg Toluol gelöst und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden der Krystallisation überlassen. Die Lösung wird durch Absaugen und Nachwaschen mit 200 ccm Toluol von dem ausgeschiedenen Anthracen und Carbazol getrennt und das Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird der fraktionierten Destillation unterworfen und der zwischen 280 und 340° übergehende Teil als Rohphenanthren wie folgt zur Bestimmung verwendet.

20 g Rohphenanthren werden mit 30 g Pikrinsäure in 300 ccm trockenem Xylol im Kölbchen mit Rückflußkühler ½ Stunde zum Sieden erhitzt; nach 24 stündigem Stehen unter häufigerem Umschütteln wird das ausgeschiedene Rohpikrat des Phenanthrens abgesaugt, getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge verdünnt man mit 50 ccm Xylol und löst nochmals 20 g Phenanthren mit 30 g Pikrinsäure. Die Differenz zwischen der jetzt erhaltenen Menge Rohpikrat und dem Gewichte der ersten Krystallisation gibt das in 250 ccm Xylol gelöste Quantum rohen Pikrats. Aus der so erhaltenen Löslichkeitszahl und den Gewichten der beiden Krystallisationen ergibt sich die Gesamtmenge des aus 40 g Rohphenanthrens entstandenen Rohpikrats. Ein aliquoter Teil desselben wird nun aus 25 proz. Alkohol umkrystallisiert. Dem Gewicht des in Form glänzender, gelbroter Nadeln ausfallenden Reinpikrats ist das im Alkohol gelöst bleibende (20 g auf 750 g Alkohol von 95 Proz.) zuzuzählen; es entsprechen dann 100 Teile Reinpikrat 43,7 Tl. Phenanthren.

Bei sehr unreinem Phenanthren nimmt man jedesmal 30 g in Arbeit, verwendet 45 g Pikrinsäure und erhöht den Zusatz von Xylol nach der ersten Krystallisation von 50 auf 200 ccm. Die Differenz der zwei Krystallisationen stellt dann die Löslichkeit des Rohpikrats in 100 ccm Xylol dar.

Von der Reinheit des erhaltenen Reinpikrats überzeugt man sich durch Zersetzen desselben mit Ammoniak und Wägen des zur Entfernung von etwa vorhandenem Akridin mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Kohlenwasserstoffs.

Der Nachweis des Phenanthrens gelingt nach H. Behrens (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, S. 252; Chem. Zentralbl. 1902, S. 540) leicht durch Extraktion mit Benzol und Behandeln des Extrakts nach

der Verdunstung des Lösungsmittels mit etwas α-Dinitrophenanthrenchinon, gelöst in Nitrobenzol.

In ähnlicher Weise wie das Methylanthracen wirkt auch ein Gehalt des Rohanthracens an Carbazol und Phenylnaphthylcarbazol ungünstig bei der Reinigung des Anthrachinons. Nach H. Behrens (loc. cit.) kann man das erstere leicht nachweisen, wenn man die Probe in der Kälte mit Essigäther extrahiert, diesen verdunstet und den Rückstand mit wenig Essigäther auf ein Uhrglas spült; beim Verdunsten hinterbleibt das Carbazol und liefert beim Erwärmen mit einigen Tropfen Nitrobenzol und Phenanthrenchinon charakteristische schmale, kupferglänzende Plättchen.

Die quantitative Bestimmung des Carbazols, das gleichfalls ein wertvolles Rohmaterial geworden ist, geschieht nach Kraemer und Spilker vornehmlich nach zwei Methoden. Nach dem ersten, einfacheren Verfahren entfernt man aus der Probe durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme die vorhandenen Basen und bestimmt im Rückstand den Stickstoff nach Kjeldahl, woraus sich dann der Carbazolgehalt durch Rechnung ergibt. Die zweite Methode beruht auf der Beobachtung genannter Forscher, daß das Carbazol sich mit schmelzendem Kali bei 220 bis 240° zu Carbazolkalium verbindet, und wird, wie folgt, ausgeführt: In einem Stahltiegel (Fig. 67) von 80 ccm Inhalt, in dessen sehr dicker Wandung sich eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers befindet, werden 40 g Ätzkali von 80 bis 85 Proz. geschmolzen. Man erhält die Temperatur auf 180 bis 200° und trägt unter Umrühren 20 g des Rohcarbazols oder Rohanthracens ein. Dann steigert man die Temperatur bei bedecktem Tiegel auf 220 bis 230° und hält bei dieser Temperatur unter häufigerem Umrühren für eine Stunde. Dann wird der Tiegelaufsatz entfernt, etwa aufsublimiertes Produkt in den Tiegel zurückgebracht und nun bei einer Temperatur nicht über 240° das Anthracen und andere Begleiter abgeraucht. Bei hochprozentigem Carbazol sind hierzu 2 Stunden genügend, und längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit heißem Wasser zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, das ausgeschiedene Carbazol auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

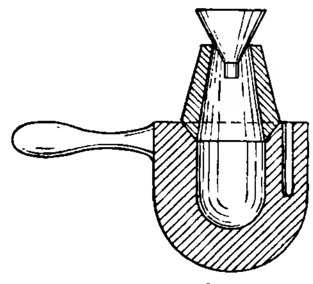


Fig. 67.

Das Produkt ist meistens dunkel gefärbt und muß mit Toluol gereinigt werden, wovon bei hochprozentigem Carbazol 600 bis 800 ccm zu nehmen sind. Die siedend heiße Toluollösung passiert ein Faltenfilter und wird mit einer kleinen abgemessenen Menge Toluol nachgewaschen. Aus der in der Regel bräunlichen Lösung krystallisiert nach 12 stündigem Stehen bei 14 bis 18° ein Teil des Carbazols heraus,

wird auf einer Filterscheibe abgesaugt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird bei 17° gemessen und das in ihm enthaltene Carbazol nach Becchis (Jahresber. 1879, S. 376) Löslichkeitstabelle, 100 ccm = 0,48 g Carbazol, berechnet. Dem Schlußresultat sind als notwendige Korrektur noch 0,5 g Carbazol zuzuzählen. Die Methode giebt keine genauen Resultate.

Eine titrimetrische Bestimmung des Carbazols läßt sich nach W. Vaubel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 748) in der Weise ausführen, daß man in Eisessiglösung mit eingestellter Kaliumbromatlösung unter Zusatz von Kaliumbromid bis zur erstmalig eintretenden, längere Zeit bleibenden Bromreaktion titriert. Es ist dabei zu beachten, daß 2 Moleküle Brom für 1 Mol. Carbazol verbraucht werden, trotzdem (infolge Oxydation des Imidwasserstoffs) nur ein Monobromid entsteht.

Phenylnaphthylcarbazol kann nach Nickels (Chem. News 40, S. 270; 41, S. 52, 95 und 117) spektroskopisch aus der benzolischen Lösung des Rohanthracens durch zwei schwarze, deutlich begrenzte Bänder zwischen den Linien F und G und ein drittes, noch stärker als G brechbares, erkannt werden.

Für die Bestimmung des Paraffins hat Allen (Commerc. Org. Analysis II, S. 259) folgendes Verfahren angegeben: 10 g Anthracen werden mit 200 g konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt; dabei scheiden sich erheblichere Mengen von Paraffin schon in Tröpfchen auf der Oberfläche aus. Die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen und erkalten gelassen. Das Paraffin steigt an die Oberfläche und erstarrt nach dem Erkalten, so daß man es abnehmen, zwischen Fließpapier trocknen und wiegen kann. Sind nur kleine Mengen von Paraffin vorhanden, so empfiehlt es sich (vgl. The Oil and Col. Journ. 1906, Nr. 409, S. 487), die in Wasser gegossene Schmelze zweimal mit Petroläther auszuschütteln, den Auszug mit dem halben Volum 5 proz. Alkalilauge, darauf mit dem viertel Volum konzentrierter Schwefelsäure viermal zu behandeln und mit Wasser zu waschen. Der Petroläther wird in gewogenem Kolben auf dem Wasserbad abgetrieben und der Rückstand durch Wägen als Paraffin ermittelt.

F. Heusler und E. Herde (Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 253) geben 2 g Rohanthracen in ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt und übergießen dasselbe anfangs tropfenweise unter Kühlung durch Eiswasser mit 25 ccm rauchender Salpetersäure. Nach dem Eintragen der rauchenden Salpetersäure wird noch bis zur vollendeten Lösung des Anthracens digeriert, dann zur Verflüssigung des Paraffins kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und, nachdem sich letzteres in Tröpfchen vereinigt hat, nach dem Erkalten durch ein kleines Asbestfilter die saure Flüssigkeit abgesogen. Das zurückbleibende Paraffin wird so lange mit rauchender Salpetersäure ausgewaschen, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübt. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion spült man das Paraffin zunächst mit warmem Alkohol in eine kleine gewogene Porzellanschale und wäscht das Filter mit Äther in einen Reagierzylinder nach. Der Alkohol wird auf dem Wasser-

bad verdunstet, dann die ätherische Waschflüssigkeit hinzugefügt und der Äther freiwillig verdunsten lassen. Nach halbstündigem Trocknen des Paraffins bei 105—110° bestimmt man dessen Menge durch eine erneute Wägung der Schale.

Nach Kraemer und Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 70) verfährt man aber am besten folgendermaßen: 10 g des sehr fein verriebenen Anthracens werden in einem mit Marke versehenen Kolben von 100 ccm mit etwa 70 ccm Äther längere Zeit geschüttelt, dann wird bis zur Marke mit Äther aufgefüllt, gemischt und zum Absetzen beiseite gestellt. 50 ccm der klaren Lösung bringt man mittels einer Pipette in eine Porzellanschale, läßt den Äther verdampfen und trocknet den Rückstand eine halbe Stunde lang bei 100°. Nach dem Erkalten zerreibt man den Rückstand in der Schale möglichst fein, fügt 8 ccm rauchende Schwefelsäure mit 20 Proz. Anhydrid hinzu, mischt gut und erhitzt, indem man die Schale mit einem Uhrglase bedeckt hält, drei Stunden lang unter häufigem Umrühren auf 100°. Der Inhalt der Schale wird mit 500 ccm heißem Wasser in ein Becherglas gespült, nach dem Erkalten durch ein feuchtes Filter filtriert und Becherglas und Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Chlorbaryum im Filtrat keine Trübung mehr erzeugt.

Man läßt das Filter gut abtropfen, feuchtet es mit absolutem Alkohol gut an und wäscht das Paraffin durch Aufgießen von Äther durch das Filter in eine gewogene Schale, bis einige Tropfen des abfließenden Äthers beim Verdunsten keinen festen Rückstand mehr hinterlassen. Auch aus dem Becherglase entfernt man die letzten Spuren des Paraffins mittels Äthers.

Die ätherische Lösung wird in mäßiger Wärme verdunstet, der Rückstand alsdann bei 105° eine halbe Stunde lang getrocknet und als Paraffin gewogen.

Zur raschen Identifizierung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers und aromatischer Kohlenwasserstoffe überhaupt kann man sich nach E. Lippmann und J. Pollak (Monatsh. Chem. 1902, S. 670) der Farbenreaktion bedienen, welche dieselben beim Suspendieren in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Benzalchlorid in der Kälte geben. Es färben die Schwefelsäure

Anthracen	malachitgrün,
Naphthalin	magenta,
*Benzol	hellgelb,
*Toluol	hellgelb,
*Xylol	orange,
Phenanthren	karmin,
Triphenylmethan	blaßgelb,
Picen	olivengrün, nach einiger Zeit,
Diphenylmethan	backsteinrot,
Stilben	blaugrün.
*Pseudocumol	orangerot,
*Cymol	orange,

Pyren	smaragdgrün, später tiefblau,
Acenaphthen	dunkelblau,
Dibenzylanthracen	gelblichgrün,
Chrysen	hellgelb, dann hellgrün, später dunkelgrün.

Die mit * versehenen Kohlenwasserstoffe geben die Reaktion auch ohne Zusatz von Benzalchlorid.

IV. Carbolsäure, Kresole und Carbolsäurepräparate.

Der Begriff „Carbolsäure“ ist in der chemischen Industrie keineswegs ein feststehender und nur für ein bestimmtes chemisches Individuum gebräuchlicher. Als Carbolsäure bezeichnet man nicht allein das Phenol, $C_6H_5 . OH$, im Zustande höchster Reinheit, sondern auch die Kresole oder Gemische derselben mit Phenol, ja selbst ganz rohe Teeröle, welche nur einen gewissen Prozentsatz dieser Gemische in rohestem Zustand enthalten.

Als Handelsprodukte kommen die folgenden in Betracht:

a) Rohphenol, sog. rohe englische Carbolsäure.

Es wird hauptsächlich von England auf den Markt gebracht und dient zur Herstellung von Krystallphenol und Kresolen. Erstarrt in der Kälte zu einem Krystallbrei; werden 50 Proz. davon abdestilliert, so liefert das Destillat bei 15° Krystalle von Phenol, wodurch sich das Produkt von dem Rohkresol (100 proz. rohe Carbolsäure) leicht unterscheiden läßt. Die Untersuchung erstreckt sich in der Regel nur auf die Bestimmung des Wassergehalts, des Erstarrungspunkts und der Klarlöslichkeit nach der sog. englischen Methode (siehe unter Carbolöl S. 400), welche in ein und derselben Operation ausgeführt werden.

Zur vollständigen Abscheidung des Wassers aus dem Vorlauf wird dieser mit der 3- bis 4 fachen Menge Benzol vermischt. Auf Klarlöslichkeit wird geprüft, indem man 1 Teil Rohphenol mit 4 Teilen 10 proz. Kali- oder Natronlauge gut durchschüttelt; die Lösung muß klar sein und darf sich auch beim Verdünnen mit Wasser nicht trüben.

b) Phenol.

Im reinsten Zustand weiße, glasig durchscheinende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 42° und bei 184° siedend; geschmolzen eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen vorstellend von eigenartig strengem, nicht unangenehmen aromatischen Geruch. Spezifisches Gewicht bei 15° C = 1,066, bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 15 Teilen Wassers löslich.

Auf dem Markt erscheinen Produkte mit wechselndem Schmelzpunkt (von 42°, 39/40° bis herunter zu 32° C), welcher durch das Vorhandensein von geringen Mengen Feuchtigkeit und Kresolen stark beeinflußt wird. Von größter Wichtigkeit ist die Verwendung des Phenols zur Her-

stellung von Pikrinsäure; bedeutende Mengen werden ferner zur Fabrikation von Salicylsäure und Anilinfarbstoffen verwendet, während der Verbrauch in der Chirurgie (früher das Hauptabsatzgebiet) infolge stärkerer Heranziehung der Kresole, welche stärker antiseptisch, aber weniger ätzend wirken, immer mehr abnimmt.

Auch synthetisch aus Benzol hergestelltes Phenol kommt im Handel vor, das sich aber in allen wesentlichen Punkten nicht anders als das Teerphenol verhält.

Bei der Untersuchung des Phenols sind zu berücksichtigen die Bestimmung des Schmelz- oder richtiger Erstarrungspunkts, die Prüfung auf Klarlöslichkeit in 10 proz. Natronlauge und Wasser sowie die Feststellung der Farbe und des Geruchs.

Wegen des starken Wasseranziehungsvermögens ergibt die Bestimmung des Schmelzpunkts auf die übliche Weise in der Kapillare stets um 1 bis 2° zu niedrige Resultate, weshalb für die Technik die Bestimmung des Erstarrungspunkts maßgebend ist. Um von einer größeren Menge Phenol den Erstarrungspunkt zu bestimmen, ist es nach Kraemer und Spilker (l. c. S. 57) erforderlich, die Probe im Luftbad, Trockenschrank oder dgl. unter Ausschluß von Feuchtigkeit vollständig zu verflüssigen, gut zu mischen und eine Portion von etwa 50 ccm zur Bestimmung in einem weithalsigen Glas unter lebhaftem Umrühren mit einem in zehntel Grade eingeteilten Thermometer langsam erkalten zu lassen, so zwar, daß in der Nähe des Erstarrungspunkts die Temperatur um höchstens einen halben Grad in der Minute fällt. Der wahre Erstarrungspunkt ist der, bei welchem sich ein eingeführter Krystall von reinem Phenol zu vermehren beginnt. Hat man bis unter den Erstarrungspunkt abgekühlt, so steigt bei lebhafter Krystallbildung die Temperatur wieder etwas, und der zuletzt erreichte höchste Punkt ist der richtige Erstarrungspunkt. Hierzu eignet sich am besten der Apparat von Shukoff.

Auf Klarlöslichkeit in Natronlauge prüft man, wie oben angegeben; schärfer ist die Untersuchung auf Klarlöslichkeit in Wasser, wobei 1 Teil Phenol mit 15 Teilen Wasser eine absolut klare Lösung ergeben muß.

Die Farbe des Phenols (auch des synthetischen) ist oft rötlich; ein penetranter Geruch nach Schwefelverbindungen oder anderen Teerprodukten darf nicht vorkommen. Weitere Feststellungen zur Beurteilung des Handelsphenols finden in der Regel nicht statt.

c) Kresole.

Das Teerkresol ist ein Gemisch der drei isomeren Kresole in wechselnden Verhältnissen, unter denen das Metakresol vorherrscht. Infolge der geringen Siedepunktsdifferenzen:

o-Kresol		191°	korr.
m-	„	203°	„
p-	„	202°	„

gelingt ihre Trennung nicht mehr auf dem Wege der fraktionierten Destillation, durch welche sich allenfalls noch das o-Kresol durch vielfache Destillationen in einigermaßen reinem Zustand erhalten läßt. Da aber sein Siedepunkt wieder mit dem des Phenols (182°) unmittelbar benachbart ist, so finden sich im Teerkresol („Trikresol") auch kleine Mengen von diesem.

Das Mischungsverhältnis der drei isomeren Kresole im Teerkresol ist nach Ihle (Journ. f. prakt. Chem. (2) 14, S. 451), Tiemann und Schotten (Ber. d. D. chem. Ges. 11, 768) und K. E. Schulze (ibid. 20, 410) ein verschiedenes; letzterer fand darin

m-Kresol	etwa	40	Proz.
o- ,,	,,	35	,,
p- ,,	,,	25	,,

Die Löslichkeit der verschiedenen Kresole in Wasser fand M. Gruber (Arch. f. Hyg. 17, S. 618) bei gewöhnlicher Temperatur

für reines o-Kresol	zu	2,50	Volumproz.
,, ,, m- ,,	,,	0,53	,,
,, ,, p- ,,	,,	1,80	,,
für Kresolgemisch aus Toluidin		2,20	Volumproz.
,, ,, ,, Teeröl		2,55	,,

Andrerseits vermag das rohe Trikresolgemisch des Steinkohlenteers 5 Proz. Wasser aufzunehmen (vgl. Muter, Chem. Zentralbl. 1890, S. 840).

Als Handelsprodukte der Kresole kommen hauptsächlich die folgenden in Betracht:

100 proz. flüssige Carbolsäure, dunkel. Rohes Gemisch von fast schwarzer Farbe, klar oder trüb löslich in Natronlauge, bestehend in der Hauptsache aus dem Gemisch der drei isomeren Kresole, daneben noch beträchtlichere Mengen von Phenol, auch Xylenole und höher methylierte Phenole enthaltend. Der Siedepunkt setzt meist schon bei etwa 185° ein und steigt bis über 210°. Sie dient für gröbere Desinfektion, sowie zur Herstellung der reineren Sorten, wie

100 proz. flüssige Carbolsäure, hell (Pharm. Germ.). Gelbliche bis bräunliche ölige Flüssigkeit von meist engeren Siedegrenzen nach unten und oben als die vorige, die gleichfalls als klar oder trüb lösliche Ware in den Handel kommt. Wird hauptsächlich für pharmazeutische Zwecke (Herstellung von Liquor cres. sap.) verwendet.

Trikresol (Reinkresol). Wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 185 bis 205°, frei von Kohlenwasserstoffen und nur Spuren von Phenol und höher methylierten Phenolen enthaltend, wesentlich aus den drei isomeren Kresolen bestehend.

Metakresol technisch. Kommt als Flüssigkeit von meist gelblicher Farbe, vornehmlich in zwei Qualitäten in den Handel, von denen die eine, Siedepunkt 199 bis 204°, nur geringe Mengen von Orthokresol, etwa 58 bis 60 Proz. Meta- und den Rest an Parakresol enthält. Sie ist neuerdings zur Herstellung des Liquor cres. sap. offizinell.

Die wertvollere Qualität, Siedepunkt 202 bis 204°, gleicht im Äußeren der vorigen, ist aber frei von Orthokresol und enthält etwa 88 bis 90 Proz. Metakresol. Sie findet fast ausschließlich Verwendung zur Herstellung von rauchlosem Schießpulver (Kresylit.)

Für die Untersuchung all dieser Produkte auf Siedepunkt, Klarlöslichkeit usw. gelten die bereits im vorstehenden beschriebenen Methoden.

Der Wert des Kresolgemischs des Handels richtet sich heute nach seinem Gehalt an m-Kresol. Zur Bestimmung des m-Kresols haben sich daher verschiedene Methoden ausgebildet, von denen wir die in der Technik gebräuchlichen ausführlich besprechen. Das Verfahren von F. Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 759) beruht auf der von diesem Forscher gefundenen Tatsache, daß beim Behandeln von m-Kresol in der Siedehitze mit einem Überschuß von Salpetersäure quantitativ Trinitrokresol gebildet wird, während o- und p-Kresol bei der gleichen Behandlung vollständig zu Oxalsäure verbrennen. Man hat sich bei der Ausführung der Bestimmung genau an die folgende Vorschrift zu halten, die unter allen Umständen allen Besonderheiten der Reaktion gerecht wird und in Tausenden von Einzelbestimmungen die gleichen, zuverlässigen Resultate ergeben hat. Genau 10 g des Kresolgemischs werden in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben abgewogen und mit 15 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° Bé gemischt. Der Kolben bleibt dann für eine Stunde in einem durch Dampf geheizten Trockenschrank stehen, worauf man seinen Inhalt in einen weithalsigen Kolben von 1 L. Fassungsraum gießt und diesen durch Umschwenken unter der Wasserleitung abkühlt; dabei legt sich die in der Wärme dünnflüssige Sulfosäure als dicker Sirup an die Wände des Literkolbens.

Nunmehr gießt man in den Erlenmeyerschen Kolben, welcher zur Sulfurierung gedient hat, und dem noch geringe Mengen der Sulfosäure anhaften, zum Ausspülen derselben 90 ccm gewöhnliche 40 grädige Salpetersäure, schwenkt damit gut aus und gibt sodann diese ganze Menge Salpetersäure auf einmal in den Literkolben, schüttelt sofort kräftig, bis alle Sulfosäure gelöst ist, was ungefähr 20 Sekunden in Anspruch nehmen wird. Man stellt den Kolben sogleich unter den Abzug und nach Verlauf von 1 Minute tritt eine heftige Reaktion ein; der Inhalt des Kolbens kommt unter Ausstoßung roter Dämpfe in lebhaftes Kochen, worauf sich die Flüssigkeit plötzlich trübt. Es scheiden sich Öltropfen von Trinitro-m-Kresol aus, die sich am Boden sammeln, und nach Verlauf von 5 Minuten scheint die ganze Reaktion beendigt. Man läßt aber noch mindestens fernere 5 Minuten stehen, weil meistens noch eine geringere Nachnitrierung stattfindet; dann gießt man den ganzen Kolbeninhalt in eine Schale, die bereits 40 ccm Wasser enthält, und spült mit weiteren 40 ccm Wasser nach. Beim Mischen mit Wasser erstarrt das Öl unter Aufquellen und Entweichen nitroser Dämpfe zu einem Krystallbrei von Trinitro-m-Kresol. Dieser bleibt bis zum völligen Erkalten der Flüssigkeit mindestens 2 Stunden stehen, wird dann mit dem Pistill gut zerdrückt, auf ein, gegen ein anderes tariertes Filter

gebracht und an der Saugpumpe abgesogen. Man wäscht mit 100 ccm Wasser nach, welche am besten durch einen, in eine feine Spitze ausgezogenen Trichter aufgegeben werden, und trocknet alsdann mit dem Filter im Dampfschrank bei 95—100°.

Wenn man genau nach der Vorschrift verfährt, erhält man unter allen Umständen stets auf 1 Proz. m-Kresol 1,74 Proz. Trinitro-m-Kresol, wie auch das Kresolgemisch zusammengesetzt sein möge. Selbst ein Gehalt bis zu 10 Proz. Phenol beeinflußt nicht die Genauigkeit, weil die daraus gebildete Pikrinsäure in Lösung bleibt; dagegen ist das Verfahren auf stark phenolhaltige Gemische, die aber im Handel nicht vorzukommen pflegen, nicht anwendbar. In ihnen verrät sich aber der Phenolgehalt schon durch seinen Siedepunkt und ferner dadurch, daß das Nitroprodukt im Trockenschrank bei 95—100° nicht fest bleibt, sondern zerfließt, oder wenigstens zu einem weichen Brei wird. Auch Xylenole, die schon häufiger im Kresol des Handels zu finden sind, verraten sich in derselben Weise: das Nitroprodukt zerfließt in der Wärme, oder es will sogar in der Kälte nicht erstarren. Ein Kresol dagegen, welches in seiner allergrößten Menge zwischen 190 und 200° destilliert und demnach kaum Phenol oder Xylenole enthält, gibt stets einen hellgelben Krystallkuchen, dessen Gewicht, durch 1,74 dividiert, direkt den Gehalt an m-Kresol angibt, und zwar schwanken die Resultate nicht über ± 1 Prozent.

Die angewandte Salpetersäuremenge ist erheblich größer, als nötig wäre, um alles zu nitrieren und zu oxydieren, und man hat bei den Durchschnittskresolen von 35—60 Proz. m-Kresolgehalt auch schon mit 70 ccm Salpetersäure gute Resultate; aber in diesem Fall tritt die Reaktion häufig so schnell ein, daß man kaum Zeit hat, Sulfosäure und Salpetersäure gründlich zu mischen und den Kolben fortzustellen, und sogar schon Explosion des Kolbens stattgefunden hat. Man hat daher die vorgeschriebenen 90 ccm Salpetersäure beizubehalten, dieselbe auf einmal und möglichst rasch in den Kolben zu geben und darauf zu achten, daß der Nitrierungskolben einen möglichst weiten Hals besitzt.

Ein ähnliches, aus Frankreich stammendes Verfahren, das zwar nicht so einfach und rasch als die Methode von Raschig zu Ende geführt werden kann, aber etwas höhere Resultate als diese, wahrscheinlich infolge vollkommenerer Nitrierung ergiebt, beschreiben F. Russig und G. Fortmann (Zeitschr. für angew. Chsmie 1901, S. 187). Auch die französische Methode ist nicht ausführbar bei Kresolgemischen, welche über 10 Proz. Phenol oder Xylenole enthalten, was aber ihre Brauchbarkeit nicht beeinflußt, da eben in den zur Untersuchung gelangenden Betriebs- und Handelskresolen nicht viel Phenol und Xylenole enthalten sein sollen. Danach werden 50 g des Kresols in einem Erlenmeyerschen Kölbchen abgewogen und mit 125 g Schwefelsäure von 66° Bé gemischt. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 60—70° C, und eine weitere Wärmezufuhr ist nicht nötig. Nach 1—2 stündigem Stehen erfolgt die Nitrierung der Sulfosäure in einem Apparat, welcher zweckmäßig aus einer tubulierten Glasretorte von etwa 1 L. Fassung auf

einem Sandbad besteht, deren Destillationsrohr unter Einschaltung einer Waschflasche mit einem gut ziehenden Abzug verbunden wird. Man füllt 400 ccm Salpetersäure von 40° Bé in die Retorte, erwärmt auf 60° C und entfernt darauf die Flamme. Auf den Tubulus setzt man vermittelst eines Gummistopfens einen zylindrisch geformten Tropftrichter ohne Hals, der so weit sein muß, daß man den Erlenmeyerkolben mit Inhalt rasch in denselben hineinstülpen kann, so daß er infolge des äußeren Luftdrucks gefüllt bleibt. In einer Gesamtdauer von ungefähr 1½—2 Stunden läßt man alsdann die Sulfosäure in die heiße Salpetersäure eintropfen, wobei unter heftiger Entwickelung von Wärme und nitrosen Dämpfen vollkommene Nitrierung und Oxydation erfolgt. Ungefähr 20 Minuten nach beendigter Reaktion gießt man den Retorteninhalt in eine größere Porzellanschale, in der sich 200 ccm Wasser befinden, und spült mit weiteren 200 ccm Wasser nach, schmilzt auf und läßt unter kräftigem Rühren erstarren; im übrigen verfährt man, wie von Raschig angegeben, nachdem man das Trinitrokresol auf einem gehärteten Saugfilter noch mit weiteren 200 ccm Wassers in feinem Strahl ausgewaschen hat.

50 g chemisch reines m-Kresol liefern, auf diese Weise behandelt, 87,8 g = 175,6 Proz. Trinitro-m-Kresol, während bei demselben Kresol nach Raschigs Methode nur 174,0 Proz. gefunden werden. Es wird Sache der Übereinkunft sein, nach welcher der beiden Methoden vorkommenden Falles die Bestimmung auszuführen ist.

Eine weitere Methode, die sich auf das bromtitrimetrische Verfahren von Ditz und Cedivoda (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 873 und 897 gründet, ist von Hugo Ditz (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1050) angegeben worden, ist aber nur bei vollständiger Abwesenheit von Phenol und Xylenolen ausführbar. Beachtenswert ist ein Vorschlag von Ditz, wonach es sich empfiehlt, bei Ausführung der Bestimmung nach einer der obigen Methoden den über 10 Proz. Phenol enthaltenden Kresolgemischen vor der Nitrierung entweder eine bestimmte Menge reines m-Kresol oder eine genügende Menge eines Kresolgemisches hinzuzufügen, welches frei von m-Kresol ist, um den Phenolgehalt eines solchen Kresolgemisches unter 10 Proz. herabzudrücken. Man vergleiche auch den Vorschlag von W. Vaubel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 1031).

Seltener wird der Fall vorliegen, daß man in einem Handelskresol alle drei Kresole nebeneinander zu bestimmen hat. Hier kann man nach Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 759) durch eine sehr sorgfältige und oft wiederholte fraktionierte Destillation das bei 188° siedende o-Kresol vollständig abscheiden und erhält dann ein Destillat, das rund 60 Proz. m-Kresol neben 40 Proz. p-Kresol enthält; in diesem Destillat kann der Gehalt an m-Kresol nach der obigen Methode von Raschig bestimmt werden.

Auch die einzelnen Isomeren der Teerkresole sind im annähernd reinen Zustand, wenn auch nur in beschränkten Mengen, Handelsartikel. Bei ihrer Untersuchung ist zu beachten, daß alle Bestimmungen nur mit genauen Instrumenten und völlig getrockneten Produkten aus-

geführt werden dürfen, da selbst Spuren von Feuchtigkeit, z. B. bei Metakresol, den Erstarrungspunkt wesentlich herabdrücken (vgl. Schultz, Posts Chem.-techn. Analyse, III. Aufl., 2., S. 1079).

Orthokresol, Siedepunkt (korr.) 191°, Erstarrungspunkt 30,5°.

Metakresol, Siedepunkt (korr.) 203°, der Erstarrungspunkt soll nicht unter 10,6° liegen.

Parakresol, Siedepunkt (korr.) 202°, Erstarrungspunkt nicht unter 35°.

d) Carbolsäurepräparate.

Die Zahl der Carbolsäurepräparationen ist sehr mannigfaltig: wir können hier nur die in den Teerproduktenfabriken hergestellten in Betracht ziehen. Es sind dies die folgenden:

Rohe Handelscarbolsäure mit verschiedenem Gehalt an sauren Ölen, in der Regel 15/20, 25/30, 35/40, 45/50 und 55/60 prozentig. Sie wird z. T. direkt als Schwerölfraktion gewonnen, z. T. durch Vermischen der Ölfraktionen mit entsprechenden Mengen roher 100 proz. Carbolsäure als Rückstände der Phenol- und Kresolfabrikation hergestellt. Dunkelbraune Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,04 und darüber und teerölartigem Geruch.

Für die Untersuchung kommen nur die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des Gehalts an sauren Ölen sowie der Siedegrenzen in Frage, wie sie bereits an anderer Stelle beschrieben sind. Ob keine Verfälschungen durch Braunkohlenteeröle u. dgl. vorliegen, erfährt man nach Valenta und Graefe (vgl. unter Handelsbenzole S. 422).

Die von der deutschen Pharmakopöe vorgeschriebene Methode der Gehaltsbestimmung ist auch die in den Fabriken und im Handel übliche. Danach werden 10 Vol. der rohen Carbolsäure mit 90 Vol. einer Natronlauge von 1,079 spezifischem Gewicht längere Zeit geschüttelt und nach vollendeter Scheidung und Klärung der Schichten die Menge des abgeschiedenen Öls als Nichtphenole in Rechnung gestellt. Die Phenolnatriumlösung wird darauf vom darüberstehenden Öl getrennt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; durch Zusatz von Kochsalz wird das noch in Lösung gebliebene Phenol ausgesalzen und das Volumen der abgeschiedenen, rohen, wasserhaltigen Carbolsäure abgelesen. Zusammen mit dem bestimmten Volumen der Nichtphenole soll es annähernd das Volumen der angewandten rohen Carbolsäure ergeben.

Die Methode ist nicht einwandsfrei, da die Lösung der Natriumphenolate nicht unbeträchtliche Mengen von Teerölen und Teerbasen zu lösen vermag, von denen die ersteren als Phenole gefunden werden, letztere aber beim Ansäuern der Lösung verschwinden und am Volumen der Nichtphenole fehlen. Genauer würde das Resultat ausfallen, wenn man die vom Öl getrennte Phenolnatronlösung vor dem Ansäuern so lange mit Wasserdampf abtreiben würde, als mit dem Destillat noch ölige Bestandteile übergehen, welche man sammeln und mit den Nichtphenolen vereinigen könnte. Die Menge des in der Salzlösung zurück-

bleibenden Phenols kompensiert sich ungefähr mit dem Wassergehalt des ausgeschiedenen Phenols. In ähnlicher Weise führt G. Schacherl (Zeitschr. d. öst. Apoth.-Ver. 1892, 30, S. 794; Chem.-Ztg. 1892, Rep. S. 365; Zeitschr. f. anal. Chem. 1901, 40 (9), S. 615) die Bestimmung in der Tat auch aus.

Carbolsäure- und Teerölseifenlösungen. Hierher gehören Sapocarbol, Lysol, Creolin, Carbolseife und ähnliche Präparate. Ihre Untersuchung kann wegen Anwesenheit der Fettsäuren nicht nach einer der obigen Methoden erfolgen; man hat vielmehr im Prinzip eine Gruppentrennung von Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Fettsäuren durchzuführen.

Die von Allen (The Analyst 1886, 11, S. 103) Th. Weyl (Ber. 1889, S. 138), Bodländer (Reichs-Med.-Anz. 1888, Nr. 10 und 11), Otto und Beckurts (Pharm. Zentralh. 1889, S. 227), Pfrenger (Arch. Pharm. 1890, S. 701,) Helbing und Passmore (Pharm. Zentralh. 1892, S. 507), Engler und Dieckhoff (Arch. Pharm. 1892, S. 589), W. Reuß (Pharm. Ztg. 1894, Nr. 60), H. Fresenius und Makin (Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, S. 325) und Spalteholz (ibid. 1898, S. 58) angegebenen Methoden sollen hier nur erwähnt werden, da dieselben, wie Ditz und Clauser (Chem.-Ztg. 1898, S. 732) gezeigt haben, keine zuverlässigen Resultate ergeben. Die Fehler derselben liegen zum Teil in dem Wesen der Methoden selbst, zum Teil aber auch in der Schwierigkeit der technischen Durchführung der bestehenden Vorschriften.

Ditz und Clauser geben daher für die Analyse des Lysols folgendes Verfahren an, das sich prinzipiell auch auf alle Gemische von Phenolen mit Fettsäuren irgend welcher Art oder deren Salzen (Seifen) anwenden läßt. 5 g Lysol werden in 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst und zur vollständigen Bildung des Phenolalkalien 20—30 ccm 10 proz. Natronlauge zugesetzt. Man schüttelt hierauf zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe zwei- bis dreimal mit Äther aus. Um den Äther von eventuell in Lösung gegangenen geringen Mengen von Phenolalkali zu befreien, wäscht man ihn durch Schütteln mit ganz verdünnter Natronlauge nach, die man der Hauptmenge der Phenolate zusetzt. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, einige Zeit über etwas wasserfreier Pottasche getrocknet, davon abgegossen, nachgespült, der Äther vorsichtig verdampft und der Rückstand über Schwefelsäure vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung wird zur Vertreibung des Äthers auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt und mit Salzsäure neutralisiert, was an der beginnenden Trübung unschwer zu erkennen ist, und darauf im erkalteten Zustand mit einem Überschuß von Chlorbaryum und einer dem Kresolgehalt ungefähr gleichen Menge von titriertem Barytwasser versetzt. Die Fällung des Baryumoleats hat wegen der sonst unerfreulichen Form des Niederschlags in der Kälte zu geschehen. Nach kurzem Rühren filtriert man rasch, um die Zerlegung der Kresolate durch die Kohlensäure der Luft sowie das Trübewerden

des Filtrats durch ausgeschiedenen kohlensauren Baryt zu verhüten, und wäscht zuerst mit barythaltigem Wasser, darauf mit kaltem und schließlich mit heißem, reinem Wasser nach. Zum Schluß spült man den Niederschlag zweckmäßig in das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, zerlegt das Baryumoleat mit Salzsäure, filtriert über das bereits benutzte Filter und verfährt weiter nach einer der bereits bekannten Methoden.

Die von Fettsäuren befreiten Kresole befinden sich quantitativ im Filtrat und können nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther gewichtsanalytisch bestimmt werden. Genauer ist es aber, das angesäuerte Filtrat auf ein bestimmtes Volumen zu bringen und nach Koppeschaar (s. weiter unten) bromtitrimetrisch wiederholt zu bestimmen, um einen Mittelwert zu erlangen; man erfährt so zunächst die Brommenge, welche den Gesamtphenolen entspricht. Infolge der unbekannten Zusammensetzung dieses Gemisches und der verschiedenen Bromadditionsvermögen von Phenolen und Kresolen wird als Hilfsbestimmung das Bromadditionsvermögen einer bestimmten gewogenen Menge des Gemisches eruiert. Zur Ausführung dieser Bestimmung wird eine beliebige Menge der Lösung der Phenole nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und 2 bis 3 stündigem Trocknen bei 100—110° das zurückbleibende Phenolgemisch gewogen. Ein Verlust an Phenolen ist vollkommen irrelevant und für das Resultat gänzlich belanglos. Die so erhaltene wasserfreie Phenolmischung wird nun in Natronlauge oder Barytwasser gelöst, wie früher beschrieben, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, aliquote Teile nach Koppeschaar titriert und auf die Gesamtmenge umgerechnet. Man erhält nun Prozente Phenole aus der Gleichung

$$\text{Prozente Phenole} = \frac{100 \times a \times \alpha}{b \times c}$$

worin a = Brommenge, die den Gesamtphenolen entspricht, α = Menge der ausgeätherten Phenole, b = Bromadditionsvermögen derselben und c = Lysolgewicht in Grammen bedeutet.

Das Verfahren von Koppeschaar ist bei dieser Methode dahin abzuändern, daß 9 Teile des Bromid-Bromatgemisches in 1000 Teilen, nicht aber in 100 Teilen Wassers zu lösen sind. Nach der Abscheidung des Broms durch Schwefelsäure hat man, um die Addition vollständig zu machen, eine halbe Stunde stehen zu lassen; auch beim Zurücktitrieren ist vorsichtshalber nach erfolgter Entfärbung noch eine Viertelstunde zu warten, um die in der Regel eintretende Blaufärbung durch Thiosulfat gänzlich zum Verschwinden zu bringen.

Zur Bestimmung der Seife in Teerölemulsionen hat M. Duyk (Mitteilung des „Laboratoire des Contributions directes, douanes, accises", Brüssel, d. „Corps gras ind." 1908, Nr. 10) folgendes einfache Verfahren angegeben:

Man verteilt eine bestimmte Menge des Untersuchungsobjektes, beispielsweise 20 g, in einer bekannten Raummenge warmen Wassers

und gibt zu der Mischung so viel gewöhnlichen Zucker, daß ein klarer Sirup entsteht. Das Becherglas, welches die Mischung enthält, erwärmt man unter öfterem sanften Umschütteln auf dem Wasserbade und hört dann mit dem Erwärmen auf, wenn eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten eingetreten ist, nämlich in eine obere ölige und eine untere wässerige, die durchsichtig oder schwach getrübt erscheint. Man gießt nun die noch warme Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und zieht die wässerige Schicht in ein Becherglas ab, das eine konzentrierte Lösung von reinem Kochsalz enthält. Ist Seife vorhanden, so scheidet sie sich als solche vollständig ab; man braucht sie also nur auf einem Filter zu sammeln, mit Salzwasser zu waschen und trocknen zu lassen, um sie dann mit starkem Alkohol in Lösung zu bringen und sie so in sehr reinem Zustand zu isolieren.

Man vergleiche hierzu auch die Methoden von Thresh (Chem. and Drugs 1901, S. 1123), O. Schmatolla (Chem.-Ztg. 1903, S. 634) und E. Borral (Journ. Pharm. Chim. 17 (3), S. 98).

Desinfektionspulver. Diese bestehen in der Regel aus irgend einem pulverförmigen anorganischen Material, das mit wechselnden Mengen von Kresol, Rohcarbolsäure oder carbolsäurehaltigen Teerölen gemischt und zu gleichmäßiger Verteilung der letzteren durch ein Sieb getrieben ist. Es kommen in Betracht: gelöschter Kalk, gemahlener Gips, Schlemmkreide u. dgl. — Andere, seltener vorkommende Präparate werden dargestellt, wenn man gewisse Anhydride, wie Borsäureanhydrid, Aluminiumoxyd, Magnesia oder entwässerte Salze, wie kalzinierten Borax, Alaun, oder diejenigen der gewöhnlichen Pyro- und Metaphosphorsäure mit Phenolen behandelt, welche in diesen die Stelle des Hydratwassers einnehmen und feste Verbindungen eingehen. Hierher gehören auch andere Präparate, wie Papptafeln, Gipsplatten und andere Formen aus porösem Ton, welche mit Carbolsäure vollgesogen sind.

Aus allen diesen oder ähnlichen Präparaten entfernt man den wirksamen Bestandteil (Phenole oder Teeröle) durch eine Destillation mit Wasserdampf oder Extraktion mit Äther, bei Präparaten mit basischer Grundlage nach vorheriger Zersetzung mit Säure, und untersucht die Destillate nach einer der besprochenen Methoden. Eine Reihe von Vorschlägen, so die von Williams (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, S. 826) und Muter und de Koningh (The Analyst 1887, S. 191; Chem.-Ztg. 1887. Rep. S. 238) werden von Staveley (Chem.-Ztg. 1889, S. 1126) kritisiert.

E. Swoboda (ibidem 1891, Nr. 59) hat das folgende, hinreichend genaue Resultate liefernde Verfahren angegeben. 20 g Substanz werden mit 50 ccm Kalilauge von 20 Proz. im Literkolben tüchtig durchgeschüttelt und die Mischung nach viertelstündigem Stehen auf 1 L. gebracht und gut gemischt. Nach längerem Stehen klärt sich die Flüssigkeit, und das etwa vorhandene Teeröl sammelt sich an der Oberfläche. 50 ccm der klaren Flüssigkeit werden abpipettiert und hiervon die zuerst ablaufenden 25 ccm zur Analyse benutzt. Die Bestimmung der Phenole geschieht nach Koppeschaar auf bekannte Weise; durch Multiplikation

der von denselben gebundenen Brommenge mit der Zahl 39,16 erhält man direkt den Prozentgehalt der verwendeten 20 g Substanz an sogenannten aktiven Phenolen.

Kresoltabletten usw. Sie dienen zur raschen Herstellung desinfizierender Lösungen für medizinischen Gebrauch. Hierher gehören das Paralysol der Firma Schülke und Mayr, hergestellt nach dem Verfahren von C. Gentsch (DRP. 156 761 und 157 616), bestehend aus der Doppelverbindung von 1 Mol. Parakresolkalium mit 3 Mol. Parakresol; das nach dem DRP. 189 960 von H. Schneider dargestellte trockene Gemisch von wasserfreier Oxalsäure und Kresol, welches wahrscheinlich keine chemische Verbindung ist, da es nur etwa $^1/_{10}$ derjenigen Kresolmenge enthält, welche einem Oxaläther entsprechen würde; ferner das Phenostal von Schülke und Mayr, der Ortho-Oxalsäureester des Phenols

$$\begin{array}{ccc} OH & & OH \\ & >C - C< & \\ OH & | \quad\quad | & OH \\ & O \quad\quad O & \\ & | \quad\quad | & \\ & C_6H_5 \; C_6H_5 & \end{array}$$

und endlich das Kresosteril der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, welches den gleichen Ester des Metakresols mit Oxalsäure repräsentiert.

Alle diese Präparate zeichnen sich durch ein großes Lösevermögen in Wasser aus und gestatten somit die leichte Herstellung desinfizierender Lösungen in beliebiger Stärke. Ihre Untersuchung ist einfach und braucht nicht besonders beschrieben zu werden.

Reaktionen und qualitativer Nachweis des Phenols. Die sicherste Reaktion auf Carbolsäure ist bekanntlich Landolts (Ber. 4, S. 770) Tribromphenolreaktion. Grenzen der Empfindlichkeit: 1 : 44000 noch sofortige, sehr deutliche Trübung; 1 : 60000 deutliche Trübung nach 24 Stunden. (Thymol gibt bei 1 : 60000 mit Bromwasser noch eine sofortige Trübung, ist also noch empfindlicher gegen Brom als Carbolsäure).

Anilin und ähnliche Körper geben gleichfalls eine Fällung mit Bromwasser. Man kann dieselben indessen leicht von Phenol unterscheiden, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag von Tribromphenol in einem Probierröhrchen mit Wasser übergießt, etwas Natriumamalgam zufügt und schwach erwärmt. Gießt man dann die Flüssigkeit in ein Schälchen und säuert mit Schwefelsäure an, so tritt der charakteristische Geruch des Phenols hervor, und wenn seine Menge nicht zu klein ist, so scheidet es sich in kleinen Tröpfchen aus.

Zuverlässig ist auch die Liebermannsche Reaktion (Ber. 7, S. 247). Durch eine Spur Wasser verflüssigtes Phenol, mit einer 6 Proz. Kaliumnitrit enthaltenden konzentrierten Schwefelsäure versetzt, färbt sich der Reihe nach braun, grün und königsblau. (Liebermannsche Phenolfarbstoffe.)

Die schärfste Reaktion mit Carbolsäure (Empfindlichkeitsgrenze 1 : 200000) gibt Millons Reagens (salpetrigsäurehaltiges Quecksilberoxydulnitrat), welches zu diesem Zweck zuerst von Plugge (Zeitschr. f. anal. Chem. 1872, S. 173) empfohlen wurde. W. Vaubel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1125) hat den bei dieser Reaktion stattfindenden Vorgang eingehend studiert und ist zu folgenden, auch für die Ausführung derselben beachtenswerten Resultaten gelangt. Millons Reagens, hergestellt durch Lösen von 1 Tl. Quecksilber in 1 Tl. kalter rauchender Salpetersäure oder 1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, wobei man zuletzt erwärmt, und Verdünnen der Lösung mit 2 Tl. destillierten Wassers, enthält neben etwas Salpetersäure in der Hauptsache Mercuronitrat und Stickoxyd, von dem vielleicht auch etwas infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff in Stickstoffdioxyd übergegangen ist. Für das Eintreten der Reaktion sind diese beiden Gase unbedingt erforderlich, und es ist daher bei der Herstellung des Reagens ein starkes Erwärmen zu vermeiden, wodurch sie leicht ausgetrieben werden könnten. Die Untersuchung des Millonschen Körpers macht es wahrscheinlich, daß seine Bildung nach folgenden beiden Gleichungen erfolgt:

$$\text{a)}\quad C_6H_5 \,.\, OH + HNO_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O$$

$$\text{b)}\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown OH\end{matrix} + 4\,HgNO_3 + 3\,NO + 3\,C_6H_5OH$$

$$= HO\,.\,N \equiv \left[\begin{matrix} -N & - & NC_6H_4O \\ | & & | \\ O & \text{———} & Hg \end{matrix}\right]_4 + 3\,NO_2 + 3\,H_2O.$$

Bei Di-o- und Di-m-substituierten Phenolen tritt die Reaktion nicht ein; von den Naphtholen liefert nur das β-Naphthol ein ähnliches Produkt, während die übrigen Naphtholderivate nur Nitrosoverbindungen geben.

Almén (Pharm. Journ. Trans. 7, S. 812) versetzt 20 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5—10 Tropfen Millons Reagens, kocht und beseitigt die gewöhnlich entstehende gelbrote Trübung von basischem Salz vorsichtig mit Salpetersäure. Die eintretende prächtig rote Färbung der Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit noch intensiver. Leider gibt Salicylsäure dieselbe Reaktion. Um neben letzterer Carbolsäure nachzuweisen, fügt man zur Flüssigkeit etwas Ammoniak und Natriumhypochlorid. Es gelingt so, noch $^1/_{50000}$ Phenol durch eine (in diesem letzteren Falle erst nach 24 Stunden eintretende) Blaufärbung nachzuweisen.

Nach Carletti (Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 427) lassen sich geringe Mengen von Phenol in Salicylsäure oder von Phenolaten in Salzen derselben nachweisen, wenn man 0,25 g mit 5 ccm destillierten Wassers anrührt, in einem Reagenzrohr mit 2 Tropfen einer alkoholischen Furfurollösung (2 proz.) versetzt und an der Gefäßwand 2 bis 3 ccm konz.

Schwefelsäure auf den Boden des Reagenzrohres fließen läßt. An der Berührungszone bildet sich ein gelber Ring, über den sich je nach der Menge des anwesenden Phenols ein tiefblauer Ring schichtet, selbst wenn die Menge des Phenols in der angewandten Salicylsäure nur 0,00005 g beträgt.

Endemann (Zeitschr. f. anal. Chem. 1901, 40, S. 667) verdampft eine Lösung von Formaldehyd (Formalin) mit Phenol nahezu zur Trockne und versetzt mit einem wasserentziehenden Mittel, wie konzentrierte Schwefelsäure, wodurch gefärbte, wahrscheinlich der Triphenylmethanreihe angehörige Produkte entstehen, deren Farbe je nach dem Phenol verschieden ist.

Als neues Reagens auf Phenole empfiehlt J. Herzog (Pharm. Ztg. 1907, S. 573) Diphenylharnstoff in einer Lösung von Pyridin, wobei eine rote Krystallmasse von Phenolurethan gebildet wird.

Über Runges bekannte Eisenchloridreaktion, die auch vielen andern Körpern außer Phenol zukommt, vergleiche man Hesse (Liebigs Ann. 1876, 182, S. 161) und F. Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 2065).

Charakteristische Reaktionen zur Unterscheidung der Kresole vom Phenol gibt es nicht; es sind vielmehr alle Reaktionen des Phenols auch für die Kresole gültig. Am besten läßt sich noch die relativ schwere Löslichkeit der Kresole in Wasser in dieser Hinsicht verwerten. Allen (Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteers, I, S. 299) gibt eine tabellarische Übersicht über das Verhalten des Kresols im Vergleich zu Phenol, auf die verwiesen werden muß.

Zur Unterscheidung des Metakresols von der Ortho- und Paraverbindung kann das Verhalten gegen Salpetersäure (Raschig vergl. S. 437) benützt werden. Nach Auwers und Keil (Ber. 35, S. 4207) ist auch das Verhalten gegen Chloroform und Natronlauge charakteristisch, indem das Metakresol beträchtliche Mengen gechlorter, zyklischer Ketone liefert, das Ortho- und Parakresol dagegen nicht. L. Storch (Ber. 27, Ref. S. 90) hat ein kryoskopisches Verfahren zum Nachweis bzw. zur Bestimmung von Orthokresol in Phenol vorgeschlagen, welches auf der durch Orthokresol hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigung des Phenols beruht, und auf welches gleichfalls verwiesen werden muß.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols bedient man sich entweder der Methode von Koppeschaar (Zeitschr. f. anal. Chem. 1876, S. 233), welche auf Landolts Tribromphenolreaktion beruht, oder des Verfahrens von Messinger und Vortmann (Ber. 1890, S. 2753), welche beide gleich genaue Resultate liefern. Statt des Bromwassers bedient sich Koppeschaar einer Lösung von Bromnatrium und bromsaurem Natrium, welche bei Gegenwart von Salzsäure Brom abgibt:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,Br + 3\,H_2O + 6\,NaCl.$$

Zur Ausführung der Analyse hat man sich folgende Lösungen bereit zu halten:

a) Eine Lösung von Natriumthiosulfat, die in Volumstärke gleich ist einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.

b) Eine Lösung von 125 g Jodkalium im Liter.

c) Eine Lösung von 5 NaBr + $NaBrO_3$ von solcher Stärke, daß 50 ccm, vermischt mit 10 ccm der eben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 ccm konzentrierte Salzsäure, nach Verdünnung mit ungefähr 100 ccm Wasser 86 bis 95 ccm von der Natriumthiosulfatlösung gebrauchen.

Das Gemenge von Bromid und Bromat wird durch Zersetzen einer ziemlich reinen Ätznatronlauge mit überschüssigem Brom, Abdampfen zur Trockene und Zerreiben des Rückstandes erhalten. Man löst hiervon etwa 9 g in 100 ccm Wasser und verdünnt in der Regel zu starke Lösungen nach vorgenommener Gehaltsermittelung auf die richtige Stärke.

d) Eine filtrierte Lösung von Stärkemehl.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man 4 g (bei sehr phenolarmen Proben ein Vielfaches hiervon unter Beobachtung der alsdann nötigen Korrektur des Analysenresultates) ab und löst zu 1 L., wovon man 25 ccm klare Lösung [entsprechend 0,1 g ursprüngliche Substanz[1])] in eine etwa 250 ccm fassende Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen bringt, läßt 100 ccm der Lösung des Gemenges von Bromid und Bromat hinzufließen, fügt endlich 5 ccm konzentrierte Salzsäure zu, verschließt und schüttelt. Nach einer Viertelstunde öffnet man die Flasche, läßt schnell 10 ccm Jodkaliumlösung einfließen, verschließt und schüttelt wieder. Hierauf bestimmt man das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung gegen das Ende der Operation mit der Natriumthiosulfatlösung.

Hat man sich hinsichtlich der Titerstellungen und Ausführung der Titrationen genau an die angegebenen Maß- und Gewichtsverhältnisse gehalten, so findet man die Prozente Phenol in der untersuchten Probe durch die Formel:

$$(2a - b) \cdot 0{,}61753,$$

worin a die Anzahl zur Bestimmung des Bromgehaltes der Lösung des Bromat- und Bromidgemisches verbrauchter Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung und b die Anzahl Kubikzentimeter, welche dem Überschusse an Brom bei der Probe entsprechen, bezeichnet.

Es sei hier auch die von Beckurts (Arch. Pharm. 24, S. 561) empfohlene Modifikation der eben besprochenen Koppeschaarschen Methode unter Anwendung der von K. Seubert (Arch. Pharm. 18, S. 321) vorgeschlagenen Lösungen erwähnt. Letztere sind: eine $^1/_{20}$ Normalbromkaliumlösung (5,939 g BrK im Liter), $^1/_{1000}$ Normalkaliumbromatlösung (1,6666 g im Liter), $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung und eine Jodkaliumlösung von 125 g im Liter.

---

[1]) Auch wenn man bei phenolarmen Proben ein Vielfaches von 4 g abwägt, darf in 25 ccm schließlich zum Filtrieren verwendeter Flüssigkeit nicht mehr als 0,1 g reines Phenol vorhanden sein.

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 25—30 ccm Phenollösung (1 : 1000), je 50 ccm der volumetrischen Bromid- und Bromatlösung, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und schüttelt kräftig durch. Nach 10 bis 15 Minuten fügt man 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu und titriert das Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung (1 ccm der letzteren = 0,008 g Brom, welche 0,00156 g Phenol in Tribromphenol überführen).

Die Methode von Messinger und Vortmann beruht auf der Einwirkung von Jod auf alkalische Phenollösungen, wobei auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod gebraucht werden. Man hat also einfach das überschüssig zugesetzte Jod nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückzutitrieren, um die vorhandene Menge Phenol ermitteln zu können.

2—3 g des Phenols werden in nitritfreiem Natron gelöst, so daß auf 1 Molekül Phenol mindestens 3 Moleküle Natron kommen. Hierauf verdünnt man die Lösung auf 250 oder 500 ccm, erwärmt 5 oder 10 genau abgemessene ccm derselben in einem Kölbchen auf etwa 60°, läßt $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bis zur starken Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzufließen und schüttelt, worauf ein hochrot gefärbter Niederschlag entsteht. Die erkaltete Flüssigkeit verdünnt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 250 oder 500 ccm und titriert 100 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Da auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod kommen, so hat man das verbrauchte Jod mit $\frac{94,04}{761,10}$ oder mit 0,12356 zu multiplizieren, um die Menge reinen Phenols zu erfahren. Die Methode ist genau, aber ebenso wie diejenige von Koppeschaar nur für Lösungen von reinem Phenol, nicht für Gemenge desselben mit Homologen oder Oxysäuren anwendbar.

Statt des Bromwassers oder der Koppeschaarschen und Seubertschen Lösungen empfiehlt F. Telle (Journ. Pharm. Chim. 1901, 14 (7), S. 289) eine eingestellte Lösung von Natriumhypochlorit, erhalten durch Verdünnen der käuflichen Lösung (35 ccm auf 1 L.), welche zu einer sauren Lösung von Bromkalium gegeben wird.

Die alkalimetrische Methode von R. Bader (Zeitschr. f. anal. Chem. 1892, S. 58) und die titrimetrische Permanganatmethode von J. F. Toche (Pharm. Journ. 66, S. 360) seien hier nur erwähnt.

Die Bromtitrationsmethode Koppeschaars läßt sich natürlich auf die Kresole nicht anwenden, weil diese weniger Brom binden als das Phenol selbst. Gleichwohl hat Tóth (Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Ver. 1884, 23, S. 1) eine Modifikation gegeben, die indessen von Thurnauer und Stockmeier (Chem.-Ztg. 1893, S. 119 und 131) verworfen und so umgearbeitet worden ist, daß eine Bestimmung des Phenols, Kresols usw. nach derselben mit Leichtigkeit in ca. ½ Stunde ausführbar ist. Es werden bei sog. 60 proz. roher Carbolsäure 1,5—2 g, bei 100 proz. ca. 1 g in kleinen Kölbchen mit dem 3 fachen Volumen 30 proz. Kalilauge während 5 bis 10 Minuten anhaltend geschüttelt. Hierauf wird auf 1 L. verdünnt, wodurch sich die emulgierten Kohlenwasserstoffe sehr schön am Boden oder an der Oberfläche teils in fester, teils in flüssiger Form abscheiden.

Von der wässerigen Flüssigkeit werden alsdann etwas über 100 ccm abfiltriert. Je 50 ccm des so gewonnenen wasserklaren Filtrats werden im Stöpselglase mit 100 ccm Bromlösung (2,517 g Natriumbromat und 9—10 g Natriumbromid in 1 L.) und 5 ccm rauchender Salzsäure nach 10 Minuten langem Stehen mit 15 ccm 12,5 proz. Jodkaliumlösung versetzt und mit einer Lösung von Natriumthiosulfat von bestimmtem Gehalte (12—13 g in 1 L.) titriert. Am Schlusse der Titration empfiehlt es sich, neben der Stärkelösung einige Tropfen reines Chloroform hinzuzufügen, weil andernfalls die zusammengeballten Tribromphenole etwas Jod einschließen. Die nach der vorstehenden Modifikation gewonnenen Resultate stimmen befriedigend mit der nach der ursprünglichen Tóthschen Methode erhaltenen überein.

Es beanspruchen nun:

100 g Phenol = 510,63 g
100 g Kresol = 444,44 g
100 g Xylenol = 393,44 g Brom usw.

Je größer also der Gehalt der betreffenden Rohcarbolsäure an Homologen des Phenols ist, desto ungünstiger wird das Resultat der Analyse ausfallen, was um so unrichtiger erscheint, da den Homologen des Phenols, besonders den Kresolen, mindestens die gleiche Desinfektionskraft zukommt, wie diesem selbst. Man kann diesen Fehler ausgleichen, wenn man den gefundenen Bromwert mit dem Faktor $\frac{510,63}{x}$, worin x die durch Titration bestimmte Bromzahl bedeutet, multipliziert.

Auch das Verhältnis, in welchem die einzelnen Bestandteile der Rohcarbolsäure zueinander stehen, läßt sich nach dieser Methode bestimmen, wenn man die alkalische Phenollösung durch Ausäthern von Kohlenwasserstoffen befreit, bevor man dieselbe mit Säure zersetzt, die abgeschiedenen Phenole nach Siedepunkten fraktioniert und im übrigen verfährt, wie vorher unter Kresol angegeben.

Nach C. E. Smith (Am. Journ. Pharm. 1898, S. 369; Chem.-Ztg. 1898, S. 230) stellt man sich Vergleichsgemische aus Phenol mit Kresol und indifferenten Kohlenwasserstoffen her, um das relative Mischungsverhältnis in den zu prüfenden rohen Carbolsäuren annähernd bestimmen zu können. Das Tribromphenol scheidet sich als sehr voluminöser flockiger Niederschlag aus, der die Flüssigkeit völlig klar läßt, während die Tribromkresole sich zum Teil suspendiert erhalten und dadurch der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen verleihen, zum Teil aber auch sich in kleinen bräunlichen Kügelchen ausscheiden, die nur wenig Raum einnehmen. Schon am Aussehen des Niederschlages läßt sich erkennen, ob die Probe vorwiegend Phenole oder Kresole enthält. Zur Prüfung selbst gibt man 1 g der Probe in eine nahezu mit Wasser gefüllte Flasche von 100 ccm Inhalt, schüttelt kräftig durch, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zu 2 ccm der, wenn nötig, filtrierten Lösung gibt man in einen 100-ccm-Zylinder 10 ccm Wasser, 12 ccm $^1/_{10}$ N.-Bromlösung und 2 ccm konzentrierte Salzsäure, schließt sofort den Zylinder mittels Glasstopfens und schüttelt gelegentlich während einer halben Stunde. Nun fügt man

2 ccm eingestellte Jodkaliumlösung hinzu, schließt schnell wieder, schüttelt gut durch und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung auf farblos. Bei reichlichem Kresolgehalt der Probe wird die Flüssigkeit nach kurzer Zeit wieder gelb. Man muß daher so lange Thiosulfat zusetzen, bis die Flüssigkeit nach dem letzten Zusatz und längerem Schütteln farblos bleibt. Die erforderliche Anzahl ccm gibt, von 12 subtrahiert, die Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Bromlösung, welche von 0,02 g der Probe verbraucht wird.

Zur Berechnung des Resultats dient die folgende kleine Tabelle, die das Volumen der $^1/_{10}$ N.-Bromlösung angibt, welche 0,02 g von Proben mit 85 Proz. Phenol und Kresolen in verschiedenen Verhältnissen und 15 Proz. Teeröle erfordern:

hauptsächlich Phenol	11,00 ccm
75 Proz. Phenol, 25 Proz. Kresol	10,65 „
50 „ „ 50 „ „	10,30 „
25 „ „ 75 „ „	9,95 „
hauptsächlich Kresol	9,60 „

Zeigt beispielsweise der Bromniederschlag an, daß Phenol und Kresol ungefähr in gleichem Verhältnis anwesend sind, und wurden 10,7 ccm Bromlösung verbraucht, so enthielt die Probe $\frac{10,7 \times 85}{10,3} = 88$ Proz. Phenol und Kresol.

Auf eine weitere Methode von Michonneau (Journ. Pharm. Chim. 17 (4), S. 161) sei verwiesen.

V. Pyridinbasen.

Das Pyridinbasengemisch aus Steinkohlenteer besteht hauptsächlich aus den Basen der Pyridin- und Chinolinreihe; in geringen Mengen finden sich darin auch Pyrrol und die Basen der aromatischen Reihe, wie Anilin usw. Da es bis jetzt nicht Gegenstand weiterer Verarbeitung ist und ausschließlich zur Denaturierung von Spiritus in den Handel gebracht wird, haben wir es hier mit der Bestimmung der einzelnen Bestandteile nicht zu tun.

Nach dem neuen Beschluß des deutschen Bundesrats von 9. März 1905 hat das zur Denaturierung von Spiritus zugelassene Basengemisch folgenden Bedingungen zu genügen:

a) Farbe.

Die Farbe des Pyridins soll nicht dunkler als die einer Auflösung von 2 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung in einem Liter destillierten Wassers sein.

b) Verhalten gegen Cadmiumchlorid.

10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridin in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5 proz. Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Cadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll innerhalb 10 Minuten

eine reichliche krystallinische Ausscheidung erfolgen. Als reichlich ist diese in Zweifelsfällen anzusehen, wenn sie, 10 Minuten nach dem Vermischen auf ein gewogenes Papierfilter von 9 cm Durchmesser und 0,45 bis 0,55 g Gewicht gebracht und ohne vorhergehendes Auswaschen auf einer Unterlage von Filtrierpapier eine Stunde bei einer Temperatur von 50 bis 70° getrocknet, nicht weniger als 25 Milligramm wiegt.

c) Verhalten gegen Neßlersches Reagens.

Mit 5 ccm Neßlerschem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weißen Niederschlag geben.

d) Siedepunkt.

Es werden 100 ccm Pyridinbasen in einen Kupferkolben mit kurzem Hals von 180 bis 200 ccm Raumgehalt gebracht und der Kolben auf eine Asbestplatte mit kreisförmigem Ausschnitt von 30 mm Durchmesser gestellt. Auf diesen Kolben wird ein mit einer Kugel versehenes, 12 mm weites und 170 mm langes Siederohr aufgesetzt, das durch ein, einen Zentimeter über der Kugel seitlich angesetztes Rohr mit einem Liebigschen Kühler verbunden wird, dessen Wasserhülle mindestens 400 mm lang ist. Durch die obere Öffnung des Siederohrs wird ein amtlich geprüftes, die Temperatur von 0° bis 200° anzeigendes Thermometer so eingeführt, daß dessen Quecksilbergefäß die Mitte der Kugel einnimmt. Die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute etwa 5 ccm Destillat übergehen; das Destillat wird in einem in ccm eingeteilten Glaszylinder aufgefangen. Es sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 mm bei 140° mindestens 50 ccm, bei 160° mindestens 90 ccm übergegangen sein.

e) Mischbarkeit mit Wasser.

20 ccm Pyridinbasengemisch sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisierende Mischung geben.

f) Wassergehalt.

Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 Dichte sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden sein.

g) Titration der Basen.

1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, wird mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 9,5 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden. Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 L. Wasser gezogen und getrocknet.

Der Nachweis von Pyridinbasen in einem damit denaturierten Alkohol gelingt leicht durch eine Lösung von Quecksilberjodid-Kaliumjodid (Chem. Ind. 1900, S. 25), welches damit noch in verdünnten Lösungen

einen gelblichen krystallinischen Niederschlag erzeugt. Der zu untersuchende Alkohol wird unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Ätznatron neutralisiert und destilliert und das Destillat mit dem Reagens versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Man erhitzt ihn mit Kalilauge, und erst wenn hierbei der charakteristische Geruch des Pyridins auftritt, ist dessen Anwesenheit erwiesen.

Nach Mitteilung der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamts (Pharm. Ztg. 1904, S. 874) wird zum Nachweis des Pyridins in denaturiertem Alkohol 1 L. desselben mit 1 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand von 15 ccm zeigt beim Versetzen mit 3 g festem Ätzkali den bekannten Geruch des Pyridinbasengemisches, dessen Menge durch Destillation in vorgelegte Normalsäure natürlich auch titrimetrisch bestimmt werden könnte.

Bräutigam (Pharm. Ztg. 1902, S. 498) empfiehlt zum Nachweis geringer Mengen von Pyridin (1 : 6000) Fällung mit Gerbsäurelösung 1 : 25.

Quantitative Bestimmung der Basen. K. E. Schulze (Ber. 1887, S. 3391) empfiehlt zur titrimetrischen Bestimmung der Pyridinbasen Eisenchlorid als Indikator, da alle übrigen bekannten Indikatoren versagen. Er löst 5 ccm des Basengemisches in 100 ccm Wasser und versetzt die Lösung mit 1 ccm einer 5 proz. Eisenchloridlösung, wobei flockiges Eisenoxydhydrat ausfällt. Nun wird vorsichtig mit Normalschwefelsäure bis zum Verschwinden der Ausscheidung titriert; die austitrierte Flüssigkeit ist wasserhell. Der Verbrauch an Normalschwefelsäure schwankt bei Handelspyridinen verschiedener Abkunft von etwa 12—13 ccm. Bei der Titration verfährt man so, daß man gegen das Ende die Säure nur tropfenweise zufließen läßt und nach jedem Zusatz ½—1 Minute wartet.

Zur Bestimmung des Pyridins in Salmiakgeist oder neben aliphatischen Basen und in Ammoniaksalzen führen Milbauer und Stanek (Zeitschr. f. anal. Chem. 1904, S. 215) diese durch Zusatz einer Lösung von Natriumbicarbonat in ihre Carbonate über, während Pyridin in Freiheit gesetzt und im ätherischen Auszug unter Verwendung von „Patentblau NV superfein“ als Indikator titrimetrisch bestimmt wird. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Pyridins in wäßriger Lösung hat M. François (Compt. rend. 1903, **137** (5), S. 324) auf die Unlöslichkeit des Goldchloriddoppelsalzes in reinem, aldehydfreiem Äther gegründet. Zur Bestimmung verwendet man so viel der wäßrigen oder salzsauren Lösung, daß darin schätzungsweise nicht unter 0,1 g Pyridin enthalten ist, versetzt die Lösung in einem kleinen Becherglas mit 20 bis 30 Tropfen Salzsäure und einem Überschuß an Goldchlorid: es entsteht ein Niederschlag, und die Lösung ist tiefgelb gefärbt. Man verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne, und wenn alle Salzsäure verjagt ist, bringt man das Becherglas zum Trocknen in den

Exsikkator. Den trocknen Rückstand übergießt man darauf mit reinem Äther, spült auf ein Filter und wäscht mit Äther nach, bis dieser absolut farblos abläuft. Dann verascht man das Filter in einem Tiegel und bestimmt das $C_5H_5NHCl . AuCl_3$ als metallisches Gold.

Ammoniak und Basen, welche gleichfalls ätherunlösliche Goldchloriddoppelsalze bilden, dürfen bei der letzteren Methode natürlich nicht gegenwärtig sein, wie dieselbe überhaupt mehr auf reines Pyridin als das Denaturierungsbasengemisch zugeschnitten ist.

Vgl. auch die unter Leichtöl angegebene, gewichtsanalytische Methode.

VI. Schweröle.

Die schweren Öle des Steinkohlenteers, d. h. das von andern verwertbaren Produkten befreite, eigentliche Schweröl, sowie das filtrierte Anthracenöl gelangen zu den verschiedensten Zwecken mit wechselnden Eigenschaften und häufig unter besonderem Namen in den Handel, hauptsächlich als Imprägnieröl, Heiz- oder Verbrennungsöl, Absorptionsöle, Carbolineum usw.

Unter sämtlichen spielt das

Imprägnieröl

bei weitem die größte Rolle. Die Anforderungen, welche die preußische Eisenbahnverwaltung neuerdings (1905) und mit ihr auch die vieler andrer Staaten an die Beschaffenheit des Imprägnieröls stellt, lauten wie folgt:

„Das Teeröl soll so zusammengesetzt sein, daß bei der Destillation bis 150° C höchstens 3 Proz., bis 200° C höchstens 10 Proz., bis 235° C höchstens 25 Proz. überdestillieren (Thermometerkugel im Dampf). Sein Gehalt an sauren Bestandteilen (carbolsäurehaltigen Stoffen), die in Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,15 löslich sind, muß mindestens 6 Proz. (in Sachsen 12 Proz.) betragen."

„Das spezifische Gewicht bei 15° C soll zwischen 1,04 bis 1,1 liegen, und muß das Öl bei plus 40° C vollkommen klar sein, es muß beim Vermischen mit gleichen Raumteilen Benzol (krystallisierbares) klar bleiben, ohne mehr als Spuren ungelöster Körper auszuscheiden. Zwei Tropfen dieser Mischung sowohl als auch des unvermischten Öls müssen, auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier gegossen, von diesem vollständig aufgesogen werden, ohne mehr als Spuren, d. h. ohne einen deutlichen Flecken ungelöster Stoffe zu hinterlassen."

Die nach diesen Bedingungen in Betracht kommenden Untersuchungen werden in den Laboratorien der Tränkanstalten übereinstimmend wie folgt ausgeführt:

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts dient eine etwa 15 cm lange gläserne Spindel, in Tausendstel geteilt und mit einem, ganze Grade anzeigenden Thermometer versehen. Das Öl wird auf etwa 20° angewärmt in den Zylinder gefüllt; die Ablesung erfolgt, wenn das Thermometer in der Spindel genau 15° anzeigt.

Zur Ausführung der Destillationsprobe werden überall tubulierte, gläserne Retorten von etwa 300 ccm Inhalt verwendet, welche an einem Stativ befestigt und mit einem, in ganze Grade geteilten, von 0 bis 360° anzeigenden Thermometer sowie einem stumpfwinklig gebogenen Vorstoß versehen sind (vgl. Fig. 68). Das Thermometer wird vermittelst Korkstopfens so in dem Tubulus der Retorte befestigt, daß sich sein Quecksilbergefäß 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel befindet.

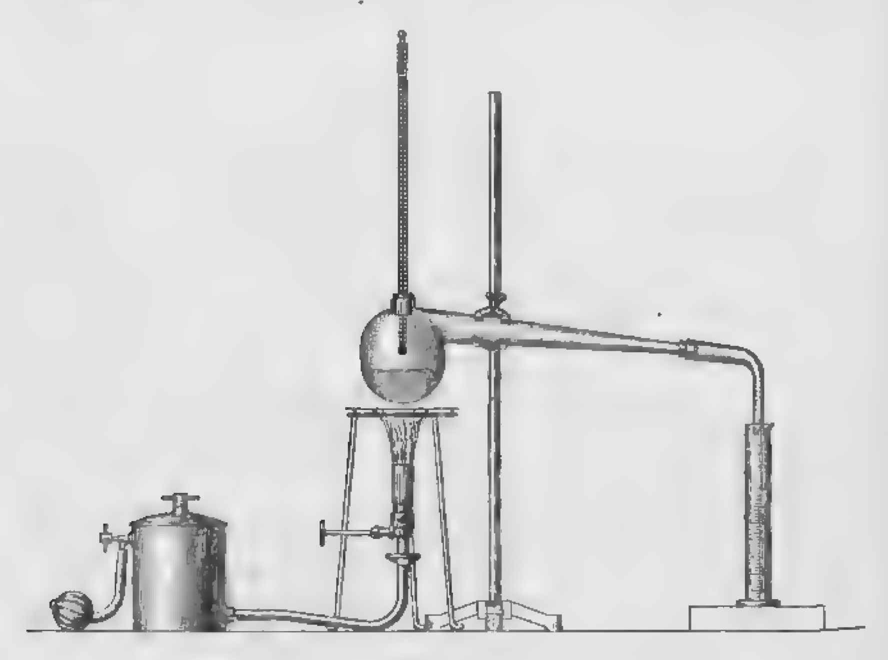


Fig. 68.

Die Beheizung der Retorte geschieht auf einem Drahtnetz mit Hilfe eines Bunsen- oder Barthel-Brenners mit der Maßgabe, daß in der Minute etwa 120 Tropfen übergehen, welche in einem graduierten Zylinder von 100 ccm Inhalt aufgefangen und direkt als Volumprozente abgelesen werden. Die Retorte wird mit 100 ccm Öl beschickt in der Weise, daß 102 ccm abgemessen und durch einen kleinen Trichter eingefüllt werden. Erfahrungsgemäß bleiben die überschüssigen 2 ccm an den Wandungen des Meßzylinders und des Trichters hängen.

Die Ablesung erfolgt jedesmal bei erreichter Beobachtungstemperatur, ohne die Destillation zu unterbrechen; ist die Temperatur von 235° erreicht, so entfernt man für kurze Zeit den Brenner, ersetzt das Thermometer durch einen guten Korkstopfen und destilliert weiter, bis 85 bis 90 Proz. des Öls in den vorgelegten Zylinder übergegangen sind. Diese werden zur

Bestimmung der sauren Öle verwendet, welche folgendermaßen ausgeführt wird: Von einer vorrätig zu haltenden Lösung von Ätznatron vom spez. Gew. 1,15, welche, um die Trennung des Öls von der Lauge zu erleichtern, mit Kochsalz gesättigt ist, gibt man in einen graduierten Schüttelzylinder von 250 ccm Inhalt 100 ccm und schichtet darüber den Inhalt der Vorlage von der Destillation, die man noch mit 25 ccm reinem Benzol nachspült. Nach gutem Umschütteln des Zylinders überläßt man ihn etwa 1 Stunde der Ruhe und liest die Zunahme der unteren (Lauge-) Schicht direkt als Volumprozente saurer Öle ab.

Zur Prüfung auf feste Stoffe wird das Öl in einer Porzellanschale auf 45 bis 50° erwärmt und, sobald die Temperatur auf 40° gesunken ist, 20 ccm Öl in einem Reagenzglas mit dem gleichen Volum reinen Krystallbenzols durchgeschüttelt. Die Lösung darf keine merkliche Trübung und auf Filtrierpapier keinen deutlichen schwarzen Flecken (Corona) hinterlassen. Der gleichen Bedingung muß auch das unvermischte Öl bei 40° C genügen.

Heizöl.

Die Untersuchung richtet sich nach folgenden Bedingungen, welche die Marine an die Qualität desselben stellt: Es muß schweres Steinkohlenteeröl mit einem Entflammungspunkt von mindestens 86° (Pensky) sein. Es darf keine mechanischen Verunreinigungen enthalten und bei einer Temperatur von über 8° C keine festen Bestandteile ausscheiden. Sein Wassergehalt darf höchstens 0,5 Proz. betragen.

Absorptionsöl.

Dient zum Auswaschen des Naphthalins aus Leuchtgas zur Verhütung von Naphthalinverstopfungen in den Gasleitungsröhren nach dem Verfahren von Bueb. Wird durch wiederholte Destillation des Anthracenöls möglichst frei von unter 270° siedenden Bestandteilen hergestellt und entweder in diesem Zustand oder mit einem Zusatz von 4 Proz. Benzol in den Handel gebracht.

Die Untersuchung des Absorptionsöls geschieht nach Bueb wie folgt:

In einer Kochflasche von 300 ccm Inhalt, welche mit einem Zweikugelaufsatz und Thermometer und sich daran anschließenden Kühler (Kühlmantellänge 300 mm) versehen ist, destilliert man 100 ccm des zu untersuchenden Öls in der Weise, daß man das Destillat, von dem in der Sekunde etwa ein Tropfen den Kühler verlassen soll, in zwei Fraktionen auffängt.

Bei Absorptionsöl mit 4 Proz. Benzol sollen bei der ersten Fraktion außer den 4 Proz. Benzol, die bis 120° C überdestillieren, bis 200° C höchstens 2 Volumproz. und bei der zweiten Fraktion von 200—270° C bis 4, höchstens aber 8 Volumproz. Destillat übergehen. Je weniger Destillat zwischen 200—270° C übergeht, desto besser ist das Öl.

Bei der Untersuchung des Öls ohne Benzol verringert sich das Destillat der ersten Fraktion um 4 Volumproz.

Das Destillat beider Sorten Waschöl darf, 1 Stunde lang auf 0 Grad abgekühlt, kein Naphthalin und keine anderen Krystalle ausscheiden.

Benzolwaschöl, von den Kokereien zum Auswaschen des Benzols aus Koksofengasen verlangt, ist nach Spilker (l. c. S. 32) eine Fraktion des Mittelöls. Man verlangt vielfach ein Öl, von dem beim Destillieren zwischen 200 bis 300° bis zu 90 Proz. übergehen. Die Anforderungen in bezug auf den zulässigen Gehalt an Naphthalin sind verschieden. Die Destillationsprobe wird wie bei der Benzoluntersuchung in der Kupferblase ausgeführt.

Carbolineum.

Unter dieser Bezeichnung kommt ein Anstrichöl zum Schutze des Holzes gegen Fäulnis und neuerdings auch als Baumschutzmittel in den Handel, das aus schwerem Steinkohlenteeröl, sog. „Grünöl" (= filtriertes Anthracenöl), besteht, dem zuweilen in geringer Menge noch andere Holzkonservierungsmittel wie Chlorzink oder Harze (Kolophonium) zugesetzt sind. Es ist meist von brauner Farbe, zuweilen aber auch durch öllösliche Anilinfarbstoffe anders gefärbt. „Carbolineum Avenarius" (Name geschützt) ist ein aus demselben Material durch Einwirkung von Chlor nach dem DRP. Nr. 46021 von R. Avenarius hergestelltes Produkt.

Das Carbolineum findet vielfach Nachahmung durch andere Mineralöle, ja selbst Ölteere, denen aber lange nicht die konservierende Kraft des Anthracenöls eigen ist. Nach Holde („Mineralöle und Fette", 1905, S. 397) sind die als „Carbolineum" bezeichneten Imprägnierungsöle in der Hauptsache grünschwarze, schwere Steinkohlenteeröle vom:

Spezifischen Gewicht	1,1
Flüssigkeitsgrad bei 20° C	8—14
Flammpunkt C° (Pensky) über	100
Siedebeginn über	200°
Aschengehalt Proz.	0,07—0,08

Die im Handel vorkommenden Carbolineumsorten zeigen folgendes Verhalten:

	Carbolineum Avenarius	Gew. Handels-Carbolineum
Spez. Gew. bei 15°	1,128	1,075—1,130
Siedebeginn	über 200°	200°—270°
Destillat bis 200° Vol.-Proz.	0	Spuren
desgl. 200°—230°	0	4—5
desgl. 230°—270°	10	2—15
Rückstand	Öl	Öl

Auf eine vergleichende Untersuchung verschiedener Carbolineumsorten des Handels durch Filsinger (Chem.-Ztg. 1891, S. 544) muß verwiesen werden.

Hodurek (Öst. Chem.-Ztg. 1904, S. 366) verlangt für Carbolineum ein spez. Gewicht von nicht unter 1,120, einen nicht unter 230° be-

ginnenden Siedepunkt, möglichst große Viskosität, einen Entflammungspunkt über 120°, rotbraune Farbe und Freisein von festen Ausscheidungen.

Nach H. Nördlinger (Pharm. Ztg. 1907, S. 1097) soll man den Wert des Carbolineums und anderer Imprägnieröle dadurch feststellen können, daß man Schnitzel von Filtrierpapier sich mit dem Öl vollsaugen läßt und den Verlust durch Verflüchtigung bei gewöhnlicher Temperatur feststellt. Gute Öle sollen dabei möglichst geringen Verlust zeigen und ihren öligen Charakter beibehalten.

Der Nachweis und die Bestimmung fremder Mineralöle, namentlich aus Braunkohlenteer usw., im Carbolineum und den andern, vorstehend aufgeführten Schwerölen gelingt mit Sicherheit nach der Methode von Valenta (vgl. S. 422).

VII. Präparierter Teer.

(Dachlack, Stahlwerksteer, Eisenlack.)

Die Zusammensetzung des präparierten Teers wechselt mit dem Verwendungszweck, und je nach diesem werden zur Wiederbelebung des Pechs leichte, schnell trocknende Öle, Schweröl, ja selbst Anthracenöl verwendet. Mit der Zusammensetzung ändern sich natürlich auch die Viskosität sowie die anderen physikalischen Konstanten, für welche eine feste Norm nicht existiert, die vielmehr Sache der Übereinkunft zwischen Produzent und Konsument sind.

Für die Prüfung des präparierten Teers, die sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Viskosität und der Menge und Qualität der flüchtigen Bestandteile erstreckt, verdanken wir Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 451) eine zuverlässige Methode.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts nach Lunge haben wir bereits eingangs besprochen (S. 383).

Zur Ermittelung der Viskosität bedient man sich des Viskosimeters von Engler; Lunge hat ein einfaches Instrument angegeben, den sogenannten „Teerprüfer". Derselbe ist aus starkwandigem Glase in den aus der Zeichnung (Fig. 69) ersichtlichen Maßen hergestellt und besitzt ein Gewicht von ungefähr 39 g und am engen Teil eine Skala, welche die spezifischen Gewichte von 1,050 bis 1,400 angibt. Man operiert mit diesem Instrument genau wie mit einem Aräometer, mit dem einzigen Unterschied, daß man es nicht bis zum Stillstand in den in einem Zylinder befindlichen Teer einsinken läßt, sondern nur bis zu einem gewissen Punkt, der genügend weit unter dem spezifischen Gewicht des Teers liegt; für den vorliegenden Fall ist als praktisch der Punkt 1,250 gewählt worden. Die Bestimmungen werden bei bestimmter Temperatur (15° C) ausgeführt, welche mit einem bis auf mindestens halbe Grade mit dem Normalthermometer übereinstimmenden Thermometer gemessen wird. Erforderlichenfalls wird die Normaltemperatur durch Einstellen des Zylinders in Wasser hergestellt.

Vor der Einsenkung des Instruments muß der Teer durch Auf- und Abfahren mit einem Drahtrührer gut gemischt werden. Den Teerprüfer befestigt man zweckmäßig an einem Stativ mit einer Federklammer über dem Zylinder. Bevor man die Bestimmung ausführt, taucht man denselben genau bis zur Marke 1,250 in den Teer ein, zieht ihn wieder heraus und läßt ihn, in der Klammer schwebend, 3 Minuten lang abtropfen. Es ist nämlich ein Unterschied von einigen Sekunden zwischen dem Einsenken eines gereinigten und dem eines mit Teer benetzten Teerprüfers, und da man jedenfalls mehrere Beobachtungen hintereinander machen muß, so ist es viel einfacher, diese mit dem mit Teer benetzten Instrument anzustellen, als dasselbe jedesmal frisch zu reinigen.

1,050 1,100 1,150 1,200 1,250 1,300 1,350 8 1,400 190 225 20 100

Fig. 69.

Nun nimmt man eine Uhr mit Sekundenzeiger in die eine, den Teerprüfer in die andere Hand, hält den letzteren so, daß sein unteres Ende die Oberfläche des Teers eben berührt, und läßt in dem Augenblicke los, wo eine ganze Minute anfängt. Das Einsinken findet sehr rasch statt, bis der verengerte Teil des Rohres erreicht ist. Wenn das Instrument sich schief stellt und an die Wand der Zylinders anstößt, bringt man es durch sanften Seitenschub ohne jeden Druck nach unten in senkrechte Lage, was keinen merklichen Fehler verursacht. Im Augenblick, wo der Punkt 1,250 erreicht ist, liest man die Sekundenzahl ab, hebt sofort das Instrument heraus und läßt es 2 bis 3 Minuten abtropfen, ehe man eine neue Beobachtung ausführt. Man sollte jedesmal 3 bis 4 oder noch mehr Beobachtungen machen, die auf 2 bis 3 Minuten übereinstimmen müssen.

Wenn man das Instrument bis zum Stillstand einsinken läßt, so zeigt es das spezifische Gewicht des Teers, allerdings nicht so genau wie die früher beschriebene Methode, an.

Zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile des Teers destilliert man 100 g aus einer mit Asbestpapier umwickelten, tubulierten Retorte aus schwer schmelzbarem Glas über freier Flamme, bis eine bestimmte Menge von Destillat übergegangen ist, das man in einem graduierten Zylinder auffängt. Wegen der Schwerflüchtigkeit mancher Bestandteile des präparierten Teers (namentlich wenn zu seiner Herstellung Anthracenöl verwendet worden ist) kann man sich eines Thermometers hierbei (ausgenommen bei Eisenlack) nicht wohl bedienen. Man destilliert bis auf mittelhartes Pech, was man bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung des Versuchs mit neuen Teermengen sicher erzielt, bestimmt nach dem Erkalten und Zerschlagen der Retorte das spezifische Gewicht und den Erweichungspunkt desselben, und ebenso bestimmt man das spezifische Gewicht des Destillats.

Letzteres kann man leicht durch seinen Siedepunkt, Gehalt an Naphthalin, Phenolen usw. nach den bereits besprochenen

Methoden als Leichtöl, Kreosotöl oder Anthracenöl (Grünöl) charakterisieren.

Genaueres über die Natur der bei der Herstellung des präparierten Teers zur Verwendung gekommenen Öle erfährt man, wenn man 5 kg in Arbeit nimmt und diese in den von Senger oder Kraemer und Spilker für die Untersuchung des Rohteers angegebenen kleinen Destillationskesseln, eventuell unter Zuhilfenahme des Vakuums, abtreibt. Man erhält dann so viel Destillat (wenigstens 40 bis 50 Proz.), daß man dieses eingehend untersuchen kann.

Zur Unterscheidung des präparierten Teers von Gasteer usw. vgl. Chem. Zentralbl. 1900, II, S. 595.

VIII. Pech.

Das Steinkohlenteerpech findet hauptsächlich in der Brikettindustrie als Bindemittel sowie in der Asphaltindustrie Verwendung. Die Untersuchung kann sich erstrecken auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des freien Kohlenstoffs, der mineralischen Verunreinigungen, des Erweichungs- und Schmelzpunktes sowie (nach Muck) des Verkokungsrückstandes.

Nach Spilker (l. c. S. 47) werden von einem guten Brikettpech folgende besondere Eigenschaften verlangt:

1. Der Aschengehalt soll nicht über 0,5 Proz. betragen.
2. Der Erweichungspunkt nach Kraemer und Sarnow soll nicht unter 60 und nicht über 75° liegen.
3. Von dem Pech sollen in Anilin- und Pyridinbasen 70 bis 75 Proz. löslich sein.
4. Der Verkokungsrückstand nach Brookmann-Muck soll nicht über 45 Proz. ergeben.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts gelten die üblichen Methoden, welche für feste Körper angewendet werden. Zu bemerken ist, daß manche Pechsorten (besonders Hartpech) häufig porös sind und Lufträume im Innern zeigen; sie müssen daher im pulverisierten Zustand untersucht werden. Die ungefähren spezifischen Gewichte sind:

für Weichpech = 1,250—1,265;
für Mittelweichpech = 1,275—1,280;
für Hartpech = 1,285—1,330.

Die Menge des freien Kohlenstoffs bzw. der löslichen Bestandteile findet man durch Extraktion, wie das bei der Untersuchung des Teers S. 384 beschrieben worden ist.

Die Aschenbestimmung wird, wie üblich, im Porzellantiegel, zuletzt unter Anwendung der Muffel, wegen der schweren Verbrennbarkeit des gebildeten Koks, ausgeführt, und zwar im Anschluß an die als besonders wertvoll für die Beurteilung der Güte eines Brikettpechs von Muck (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preußischen

Staat, Bd. XXXVII) empfohlene Tiegelverkohlung bzw. die Bestimmung und Beobachtung der Beschaffenheit des Koksrückstandes. Nach Muck gibt die Menge des Koksrückstandes keinerlei Anhaltspunkte für die Beurteilung des Pechs, wohl aber dessen physikalischer Zustand, d. h. ob derselbe sich gebläht oder gesintert darstellt. Davon hängt in erster Linie das Verhalten der Briketts im Feuer ab. Das Zerbröckeln eines Briketts im Feuer ist nichts anderes als ein Zerbersten durch das Aufblähen eines beim Schmelzen zähflüssig werdenden Pechs. Pech, welches beim Schmelzen dünnflüssig wird, läßt die sich entwickelnden Gase und Dämpfe leicht entweichen, ohne sich dabei aufzublähen. Daher ist ein Pech, welches einen geblähten Koksrückstand hinterläßt (was namentlich bei Hartpech mit seinem hohen Gehalt an freiem Kohlenstoff, aber auch bei weichem Hochofenpech, aus den Ausscheidungen der Gichtgasleitungen herrührend, der Fall ist), als Brikettpech nicht zu gebrauchen. Vgl. dagegen Constam und Rougeot (Glückauf 1906, Nr. 15).

Nach Constam und Rougeot (Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 845) wird die Mucksche Tiegelprobe im berggewerkschaftlichen Laboratorium in Bochum nach der Modifikation von Brookmann wie folgt ausgeführt: 1 g des fein gepulverten Pechs wird in einem Platintiegel erhitzt, dessen Deckel in der Mitte eine Öffnung von 2 mm Durchmesser besitzt. Das Erhitzen des Tiegels erfolgt im heißesten Teil der Bunsenflamme, wobei der Tiegelboden sich etwa 6 cm über der Brenneröffnung befindet, und wird so lange fortgesetzt, bis über der Öffnung des Tiegeldeckels kein Flämmchen mehr wahrnehmbar ist. Um sicher zu gehen, nähert man nach dem Erlöschen des Flämmchens der Öffnung eine zweite Flamme.

Man erhält so den Koksrückstand, dessen Beschaffenheit man beobachten kann, bevor man die Veraschung desselben ausführt.

Für die Bestimmung des Erweichungs- bzw. Schmelzpunktes des Pechs sind eine große Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden. Als Vorprüfung, namentlich für die Betriebskontrolle, dient die sogenannte „Kauprobe", welche darin besteht, daß man ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Pechs zwischen die Zähne nimmt und, wenn es die Temperatur der Umgebung angenommen hat, zu kauen versucht. Weichpech läßt sich dabei mit Leichtigkeit breitdrücken, mittelhartes Pech erhält zwar Eindrücke von den Zähnen, läßt sich aber nur schwer kneten, während Hartpech zwischen den Zähnen knirscht und zu Pulver zerfällt.

In den meisten Fällen dürfte diese Probe ausreichend sein, und sie gibt bei einiger Übung ziemlich zuverlässige Resultate. Zuverlässiger ist die unter Anwendung des Thermometers ausgeführte Probe, und sie wird in verschiedenen Fabriken auf verschiedene Weise geübt. In deutschen und englischen Fabriken schlägt man sich plattenförmige Stückchen von 4—5 mm Dicke und beliebiger Breite aus der zu untersuchenden Probe, hängt dieselben an einem Draht oder Faden in ein Becherglas mit Wasser in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergefäß des

Thermometers und erhitzt vorsichtig mit kleiner Flamme, so daß die Temperatur des Wassers in einer Minute nur um wenige Grade (2—3) steigt. Von Zeit zu Zeit zieht man die Probe heraus und prüft sie zwischen den Fingern, wobei man sich die Temperaturen für folgende Zustände merkt:

Erweichungspunkt, wenn sich das Pech, ohne zu brechen, um seine Achse drehen läßt;

starke Erweichung, wenn es sich ohne merklichen Druck beliebig formen läßt;

Schmelzpunkt, wenn es vom Faden abtropft.

Ein Apparat, wie er in französischen Fabriken zur Ausführung dieser Bestimmungen in Anwendung ist, findet sich beschrieben in Lunge-Köhlers Industrie des Steinkohlenteers, 6. Kapitel, S. 432. Weitere Verfahren geben F. Muck (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1889, Bd. 37; Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, S. 103), E. Schenk zu Schweinsberg (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 704), I. Klimont (ebendas. 1900, S. 761) und I. Kovács (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 1077). Eine Zusammenstellung all dieser Methoden findet sich bei Köhler. Natürliche und künstliche Asphalte, S. 352 ff., auf welche verwiesen werden muß.

Nach G. Kraemer und C. Sarnow (Chem. Ind. 1903, S. 55) sind die meisten dieser Methoden zur Bestimmung des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes unzuverlässig, weil sie eben zu sehr von der Person des Untersuchers abhängig sind, so daß Unterschiede von 5—10° nichts Seltenes sind. Ähnlich verhält es sich auch mit der Benutzung des Englerschen Viskosimeters welche im amtlichen Warenverzeichnis für Petroleumrückstände vorgeschrieben ist, wobei die Genauigkeit durch die meist große Adhäsion der Substanz an den Wandungen der Ausflußöffnung beeinträchtigt wird. Besser sind schon die Methoden, welche darauf beruhen, daß man den Zeitpunkt des Einsinkens eines schweren Körpers in das beim Erwärmen zum Schmelzen kommende Produkt beobachtet.

Zuverlässige Resultate werden erzielt, wenn man sich des von den Genannten ausgearbeiteten Verfahrens bedient, welches in deutschen Fabriken ganz allgemein eingeführt und für den Handel auch maßgebend ist. Man schmilzt etwa 25 g des zu untersuchenden Pechs oder Asphalts in einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden in einem Ölbade von ähnlicher Form (Fig. 70) bei etwa 150°; die Höhe der geschmolzenen Pechschicht soll etwa 10 mm betragen. In diese taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden Enden offenen Glasröhrchens von 6—7 mm lichter Weite, schließt beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Öffnung mit dem Finger und läßt das mit Pech gefüllte Ende durch Drehen an der Luft in wagerechter Lage erkalten. Sobald das Pech nicht mehr fließt, nimmt man das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende leicht mit dem Finger fort. Die Höhe der Pechschicht im Rohr wird jetzt in der Regel etwa 5 mm betragen. Auf dieses gibt man 5 g Quecksilber, welches sich für diesen Zweck am bequemsten in einem unten

geschlossenen, mit Teilstrich versehenen Röhrchen abmessen läßt, und hängt das so beschickte Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches wieder in ein zweites, mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängt ist. In das innere Becherglas läßt man ein Thermometer so eintauchen, daß das Quecksilbergefäß desselben in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen steht, und erhitzt nun mit mäßiger Flamme. Die Anfangstemperatur soll 40° betragen und die Erwärmung so geleitet werden, daß das Thermometer pro Minute um einen Grad steigt; die Temperatur, bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, notiert man als Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Pechs oder Asphalts.

Fig. 70.

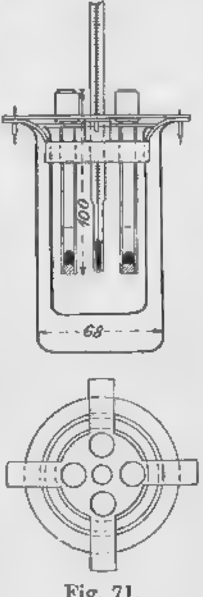


Fig. 71.

Der nach Fig. 71 ausgerüstete Apparat gestattet natürlich, nicht nur ein, sondern mehrere mit Pech oder Asphalt beschickte Röhrchen gleichzeitig zu beobachten, so daß man mehrere Schmelzpunkte mit einem Male nehmen kann. Für Asphalte, deren Schmelzpunkt höher als 90° liegt, empfiehlt es sich, das äußere Becherglas mit weißem Paraffin oder Paraffinöl zu füllen, das innere mit gesättigter Kochsalz- oder Chlormagnesiumlösung.

Die gefundenen Schmelzpunkte weichen von den nach der bisher üblichen Methode um einige Grade ab, d. h. sie sind um so viel niedriger. Sie werden in etwas beeinflußt durch die Weite des Röhrchens, die Dicke der Pechschicht in demselben und die Höhe der Quecksilbersäule. Nimmt man immer gleiche Mengen (5 g) Quecksilber, so wird die etwa größere Weite des Röhrchens durch die geringere Höhe der Quecksilberschicht kompensiert. Der Einfluß der Dicke der Pechschicht ist, wie sich gezeigt hat, innerhalb gewisser Grenzen nicht merkbar. Eine 5, 6 und 7 mm dicke Pechschicht gab 61,5, 60,5 und 61,5° Erweichungspunkt.

Wie zuverlässig das Verfahren arbeitet, ergibt die Tabelle von Einzelbestimmungen an Pechen von verschiedenen Orten im gleichen Laboratorium auf S. 463.

Eine Modifikation zu dem Verfahren von Kraemer und Sarnow gab M. Wendriner (Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 622). Vgl. auch die Kontroverse zwischen Russig und Wendriner (Chem. Zeitschr. 4 (1905), S. 543), sowie Graefe (Chem.-Ztg. 1906, Nr. 27).

Herkunft	Weichpech °C	Mittelw. Pech °C	Hartpech °C
Grabow i. M.	51,0	68,5	80,0
„	51,5	68,5	80,0
„	51,5	68,2	80,8
„	51,3	69,0	80,5
Niederau i. S.	—	—	83,0
„	—	—	84,0
Pasing	—	—	83,5
„	—	—	84,5
Erkner	50,0	61,5	87,0
„	50,5	60,5	86,0
„	51,0	61,5	87,0

O. Binder (Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1899, S. 279; Chem.-Ztg. 1899, Rep. S. 194) hält es für richtiger, statt der unzuverlässigen Schmelzpunktsbestimmung für die Beurteilung der Güte des Brikettpechs die Verarbeitungsprobe heranzuziehen, die ihm überraschend befriedigende Resultate ergeben hat. Er begründet seine Ansicht mit der Tatsache, daß das Pech streng genommen gar keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzt, sondern ganz allmählich aus dem spröden Zustand in den weichen und aus diesem in den flüssigen Zustand übergeht. Für die Herstellung kleiner Probebriketts hat derselbe die in Fig. 72 dargestellte, den Bedingungen des Großbetriebs angepaßte kleine Brikettpresse konstruiert.

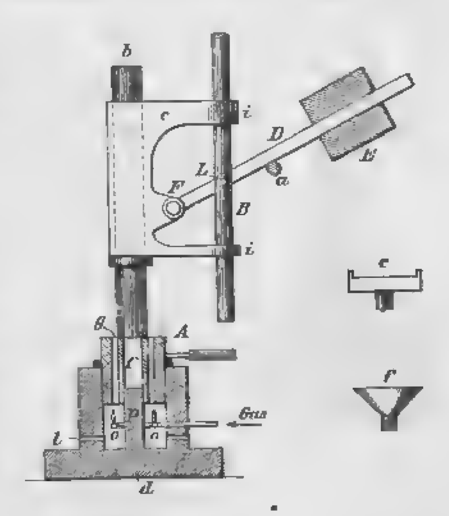


Fig. 72.

Der Apparat besteht aus dem Zylinder A, der eine glatte Bohrung C besitzt, welche von 6 engeren Bohrungen g umgeben ist, die als Heizkanäle dienen. Die Heizung besteht aus einem kreisförmigen perforierten Röhrchen O, das unter dem Zylinder A angebracht ist, und durch Gas gespeist wird. Der Zylinder A sitzt auf einem massiven Fuß d, welcher zentrisch einen etwas in den Zylinderraum C hineinragenden und genau passenden Verschlußkörper P trägt.

Der (auf der Zeichnung nach der Seite geschobene) Stempel B, der genau in den Hohlraum C paßt, wirkt auf die in den Zylinder gefüllte Masse derart, daß der Druck durch Verschieben des Laufgewichts E beliebig gesteigert und an dem mit Teilung versehenen Hebelarm D direkt in kg auf den Quadratzentimeter abgelesen werden kann. f ist

ein kleiner Trichter zum Einfüllen des Preßmaterials in den Zylinder A, e ein kleiner Tisch, der auf A gesetzt wird, wenn die erhaltenen Proben auf ihre Druckfestigkeit geprüft werden sollen.

Die Handhabung des Apparats bedarf keiner weiteren Erklärung; erwähnt muß werden, daß die Heizvorrichtung überflüssig wird, wenn man den Preßzylinder (wovon man in diesem Falle, um rascheres Arbeiten zu ermöglichen, 2 Stück besitzen muß) vorher im Luftbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Ist dieser Fall eingetreten, so setzt man den Zylinder auf, füllt die vorher erwärmte und abgewogene Menge der zu brikettierenden Mischung ein und läßt den Bolzen B, bzw. das Gewicht E darauf einwirken, womit das Brikett fertig ist und mit Hilfe eines Dorns aus A entfernt wird.

Zum Versuch verwendet man Mischungen von Seesand oder dem zu brikettierenden Material in gleichmäßiger Körnung mit pulverisiertem Pech in verschiedenen Verhältnissen und erfährt so gleichzeitig, welche Mengen von Pech einer bestimmten Sorte auf verschiedene Sorten von Steinkohlen erforderlich sind. Die Vermischung des Sands oder der Kohle mit Pech geschieht vor dem Einfüllen in den Zylinder unter Erhitzen und gutem Umrühren mit einem starkwandigen Thermometer, wobei man gleichzeitig die für jede Pechsorte geeignete Temperatur findet.

Die von Binder angeführten Versuchsergebnisse stimmen gut mit den Erfahrungen im Großbetrieb einer Brikettfabrik überein. Was die Dimensionen des Apparats anlangt, so genügt es zur Bestimmung der relativen Bindefähigkeit des Pechs, wenn der Querschnitt der zu erzeugenden Briketts 2 qcm beträgt.

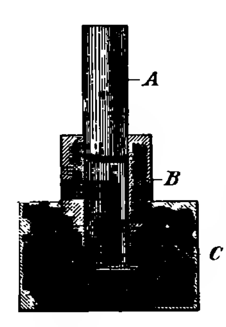


Fig. 73.

Nach C. Bender [1]) (Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 954) genügt für den gleichen Zweck ein sog. Diamantmörser aus Stahl, Fig. 73, wie er fast in jedem Laboratorium zum Zerkleinern sehr harter Gesteinsproben vorhanden ist, und der aus dem Kern A, dem Zylinder B und der Fassung C besteht. Sämtliche Teile des Apparats werden vor der Füllung mit der Brikettmischung im Trockenschrank auf 100 bis 150° erwärmt. Die Mischung des Pechs mit Sand oder Kohle in der Wärme geschieht in geräumiger Schale unter Anwendung des Thermometers, bis man fühlt, daß die Masse schmierig wird, und geringe Mengen von Dämpfen sich entwickeln, wobei man ebenfalls den für jede Pechsorte geeigneten Temperaturgrad erfährt. Die Kompression erfolgt durch 3 bis 4 kräftige Schläge auf den Kern des gefüllten Apparats mit einem Hammer von etwa 1 kg Gewicht.

Zur Bestimmung der Viskosität pechähnlicher Substanzen bedienen sich F. T. Trouton und E. S. Andrews (Phil. Mag. 1904, S. 347: Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, S. 680) einer Art Torsionsmethode.

[1]) Nach freundlicher Privatmitteilung identisch mit O. Binder.

Der von ihnen benützte Apparat besteht aus einer senkrechten Welle, welche in einem Kugellager zur Aufhebung der Friktion drehbar ist und am oberen Ende ein kleines Rad besitzt, auf welchem ein Seil mit einem Gewicht am Ende aufgespult ist, welches dazu dient, eine Drehung von konstanter Geschwindigkeit zu erzeugen. Am unteren Ende der Welle befindet sich eine quadratische Muffe, in welche eine, an beiden Enden quadratisch ausgebildete, zylindrische Stange des zu untersuchenden Materials paßt, deren unteres Ende in einer ähnlichen feststehenden Muffe am Fuße des Apparats befestigt wird. Das Untersuchungsobjekt ist mit einem Mantel umgeben, so daß die Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden können. Das Maß der Torsion kann an einer, an der Welle befestigten Kreisteilscheibe abgelesen werden.

Für den Viskositäts-Koeffizienten wurde folgende Formel ababgeleitet:

$$\mu = \frac{2\,T}{\pi \, . \, U \, . \, R^4}$$

in welcher T die angewendete Torsion, U die relative anguläre Geschwindigkeit per Zentimeter Länge des Zylinders und R dessen Radius bedeutet.

Bezüglich der Ausführung der Versuche sowie der daraus abgeleiteten Schlüsse muß auf das Original verwiesen werden. Für ein als „British Pitch“ bezeichnetes Material wurden folgende Werte gefunden:

Temperatur:	Viskositätskoeffizient:
0^0 C	5,1 × 10″
8^0 C	9,9 × 10″
15^0 C	1,3 × 10″

Auf eine ausführliche und sehr beachtenswerte Mitteilung über die Beurteilung von Steinkohlenbriketts und Brikettpech von Constam und Rougeot (Glückauf 1906, Heft 15) kann an dieser Stelle nur verwiesen werden. Erwähnt muß werden, daß die dort vorgeschlagene Extraktionsmethode mit Schwefelkohlenstoff zur Bestimmung der löslichen Substanzen für die Praxis infolge der langen Dauer (4 bis 5 Tage) kaum durchführbar ist. Anilin- und Pyridinbasen sind weit bessere Lösungsmittel für diese Substanzen, welche sich damit in kürzester Zeit vollkommen extrahieren lassen.

Für die Ermittelung des Pechgehaltes der Briketts schlagen genannte Autoren gleichfalls die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff vor; da aber einerseits der Gehalt der Steinkohlenteerpeche an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz innerhalb sehr weiter Grenzen (von 60 bis 95 Proz.) schwankt, und andererseits die Feinkohle selbst nach den Erfahrungen von Constam und Rougeot schon bis zu 1 Proz. löslicher Bestandteile enthält, so kann die Methode, namentlich wenn man berücksichtigt, daß der Pechgehalt der Briketts in der Regel nur von 5 bis 8 Proz. differiert, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

K. Leo (Chem.-Ztg. 1909, S. 359) hat deshalb eine für den Gebrauch in Brikettfabriken geeignete kolorimetrische Methode ausgearbeitet, nach welcher die für den Brikettfabrikanten wichtige Frage leicht und schnell entschieden werden kann. Sie beruht auf dem gleichen Prinzip wie die von Holde angegebene Methode zum Nachweis von Benzol in Benzin, nämlich auf der Braunfärbung des Benzols bei Gegenwart von Pech, welche um so intensiver ist, je größer die Menge des gelösten Peches ist.

Die Untersuchung wird wie folgt ausgeführt: Gilt es z. B., den Pechgehalt zu ermitteln, welchen die innerhalb einer gewissen Zeit gepreßten Briketts durchschnittlich besitzen, so nimmt man während des Betriebes in gewissen Zeiträumen von den zur Brikettierung benutzten Kohlen und dem gemahlenen Pech vor der Mischung und endlich von dem Brikettiergut, nachdem dasselbe den Wärmeofen verlassen hat, gleichzeitig Proben, die für sich gesammelt werden. Ist die Versuchszeit beendet, so werden die einzelnen Proben für sich gut gemengt und zerkleinert, wo dies notwendig wird. Hierauf teilt man so lange, bis man ein Durchschnittsmuster von 1—½ kg erhält. Kohle und Brikettmischung werden zwecks Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° getrocknet. Nach der Trocknung pulvert man Kohle und Brikettmischung aufs feinste. Um von dem Pech ein gutes kleineres Durchschnittsmuster erhalten zu können, verreibt man zunächst die 1—½ kg Probe möglichst fein, mischt und wägt etwa 50 g ab. Diese Menge schmilzt man in einem kleinen emaillierten Becher von etwa ¼ L. Inhalt im Ölbade bei 150°, rührt mit einem Glasstabe gut durch und läßt erkalten. Ist der Inhalt vollkommen fest geworden, so wird das Ölbad nochmals angewärmt, bis man mit dem im Pech festsitzenden Glasstab den Pechkuchen herausheben kann. Nach völligem Erkalten zerstößt man den Pechkuchen in Porzellanmörser und verreibt die Pechstücke zu einem gleichmäßigen feinen Pulver.

Mit den so vorbereiteten Proben stellt man sich nun die Vergleichslösungen her. A. 5 proz. Pechlösung. Um diese zu erhalten, wägt man sich zu genau 0,05 g Pech noch 0,95 g der fein gepulverten Kohle hinzu. Diese 1 g-Substanz mit 0,05 g Pech, welche also einem Brikettmuster mit 5 Proz. Pechgehalt entsprechen würde, bringt man quantitativ in einen Kochkolben von ½ L. Fassungsraum, der innen gut trocken sein muß, verteilt das Pulver gleichmäßig auf dem Boden, gibt genau abgemessen 200 ccm farbloses Benzol (z. B. 90er gereinigtes Handelsbenzol) hinzu und verschließt den Kolben mit einem Korkstopfen. B. Brikettlösung. 1 g des fein gepulverten Brikettmusters wird ebenfalls in einen ½ L. fassenden Kochkolben gegeben und genau so weiter behandelt wie die 5 proz. Pechlösung.

Beide so vorbereitete Proben erhitzt man nun allmählich am Rückflußkühler bis zum Sieden. Um hierbei ein zu heftiges Sieden zu vermeiden, bringt man unter dem Drahtnetz mit Asbesteinlage, auf dem der Kolben steht, noch ein gleiches Drahtnetz an, so daß zwischen beiden eine 1 cm hohe Luftschicht bleibt. Nach genau halbstündigem Sieden läßt man erkalten und filtriert, um ein Verdunsten zu vermeiden, rasch

etwa je 50 ccm in trockne Kölbchen ab, die alsdann sofort verschlossen werden. Um ein vollkommen klares Filtrat zu erhalten, benutze man ein doppeltes Filter (Schleicher & Schüll, Marke Weißband), das selbstverständlich gut anliegen muß. Zum Vergleichen der klaren Filtrate dienen Eggertzsche Röhren, welche 20 ccm fassen und mit $^1/_{10}$-Teilung versehen sind. Es ist darauf zu sehen, daß diese Röhren gleiche Innenweite und gut eingeschliffene Glasstopfen haben. Von der fünfprozentigen Pechlösung A gibt man etwa 20 ccm in ein Röhrchen und verschließt dasselbe mit dem Glasstopfen. In ein anderes Röhrchen gießt man genau 10 ccm von der Lösung B. Ist diese dunkler gefärbt, so füllt man so lange farbloses Benzol hinzu, bis die Lösung B im Röhrchen nach gründlichem Durchschütteln gleich der Lösung A gefärbt ist. Angenommen, dies wäre erreicht, nachdem 4 ccm Benzol hinzugegeben wurden, so würden wir im Röhrchen 14 ccm ablesen. Die Lösung enthielte also $^4/_{10}$ Pech mehr als A; mithin wäre der Gehalt an Pech in dem Brikettmuster 7 Proz., d. h. wir haben nur die erhaltenen ccm mit 2 zu teilen, um den Prozentgehalt zu erhalten. Wendet man anstatt 10 ccm nur 5 ccm an, so kann man an den erhaltenen ccm direkt den Prozentgehalt ablesen.

Die Unterscheidung von Steinkohlenteerpechen verschiedener Herkunft (Gasteer,- Zechenteer- oder Hochofenteerpech) gelingt leicht durch die Bestimmung des Gehalts an freiem Kohlenstoff und Aschenbestandteilen. Gasteerpech (mit Ausnahme des Pechs aus Vertikalretortenteer, das sich dem Koksofenteer in dieser Beziehung gleich verhält) enthält selten unter 25 bis 30 Proz. fixe Kohle, Koksofenteerpech in der Regel 5 bis 7, selten über 10 bis 12 Proz. Nach Buchanan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 1098) hinterläßt Gas- oder Zechenteerpech fast nie über 0,1 Proz. (bis 0,5 Proz.) Asche; Hochofenteerpech dagegen meist ziemlich hohe Prozentsätze (bestimmt 6,8 bis 11,1 Proz.). Wenn ein Steinkohlenteerpech unter 1 Proz. Aschengehalt aufweist, ist es sicherlich kein Hochofenteerpech.

Die Unterscheidung des Steinkohlenteerpechs von Asphalt und anderen Pechsorten, wie Petrolpech, Braunkohlen-, Holzteer-, Stearin- und Wollfettpech, bietet keine Schwierigkeiten. Schon durch den beim Erhitzen der Peche auftretenden charakteristischen Geruch verrät sich deren Herkunft. Ebenso durch das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel. In Petrolbenzin z. B. ist das Steinkohlenteerpech nur äußerst schwierig und in geringer Menge löslich, und die braune Lösung zeigt eine charakteristische, grünblaue Fluoreszenz; Petrolpech ist darin so gut wie ganz, Braunkohlenteerpech fast ganz, Holzteerpech dagegen nur bis 25 Proz. und die Fettpeche bis 75 Proz. löslich (vgl. Davies, Chemist and Drug. 25, S. 504; Wagners Jahresber. 1884, S. 120).

Bei der sukzessiven Extraktion mit Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff bis zur Erschöpfung verhalten sich die hier in Frage kommenden Peche nach Donath und Margosches (Chem. Ind. 1904. S. 220 ff.) sehr verschieden, wie die nachfolgende Tabelle ergibt:

Extrakt:	Steinkohlenpech			Braunk.-Pech		Petrolpech	
	weich	mittel	hart	weich	hart	weich	hart
Petroläther . .	25,05	15,14	15,51	81,30	11,90	68,50	59,00
Benzol	44,98	40,03	39,86	15,50	86,50	28,50	27,00
Schwefelkohlenstoff	6,57	7,10	15,21	0,70	0,30	1,50	4,50
Kohliger Rückstand . . .	22,82	38,06	29,39	2,60	1,80	1,50	9,00
	99,42	100,33	99,97	100,10	100,50	100,00	99,50

Braunkohlen- und Holzteerpech sind durch einen höheren Gehalt an alkalilöslichen Kreosoten ausgezeichnet, sind aber zum Unterschied von Steinkohlenteerpech in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich und in Benzol nur teilweise löslich; auch ergeben diese Peche bei der trockenen Destillation ein saures Destillat (vgl. Graefe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlen-Industrie, S. 140). Steinkohlenteerpech liefert ein Destillat, aus dem sich nach Donath und Margosches (l. c.) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch nach Luck leicht die Anwesenheit von Anthracen durch die Bildung von Anthrachinon verrät.

Das Anthrachinon wird als solches durch die Liebermannsche Reaktion (intensive Rotfärbuug beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge, Ann. Chem. 16, S. 61) nachgewiesen. Nach dem Filtrieren tritt allmähliche Entfärbung an der Luft ein.

Charakteristisch für Braunkohlenteer- und Steinkohlenteerpech ist auch die von Graefe (Chem.-Ztg. 1906, S. 298) angegebene Diazobenzolchloridreaktion, welche wie folgt ausgeführt wird: 2 g Substanz werden fünf Minuten mit 20 ccm ½ N. wäßriger Natronlauge gekocht, filtriert und das Filtrat nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen frischbereiteter Diazobenzolchloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von Braunkohlenteer- und Steinkohlenteerpech tritt Rotfärbung (infolge Bildung eines Azofarbstoffs aus den in den Pechen enthaltenen Phenolen), unter Umständen Abscheidung eines roten Niederschlags (bei Weichpechen) ein. Holzteerpech gibt die Reaktion in schwächerem Maße, bei natürlichen Asphalten bleibt sie aus.

Graefe (l. c.; Chem.-Ztg. 1906, Nr. 27) gibt zum Vergleich der verschiedenen Pechsorten folgende Übersicht:

Pech aus	Schmelzpunkt Kr.-Sarn.	Benzolextraktionsrückstand	Schwefelgehalt	Jodzahl
Braunkohlenteer . . .	86°	0,0 Proz.	2,14 Proz.	93,7
Steinkohlenteer . . .	91—92°	46,0 „	0,31 „	50,0
Wollfett	32°	0,0 „	0,00 „	36,9
Stearin	43°	0,0 „	0,67 „	40,4
Petroleum I	33°	2,0 „	1,17 „	49,4
„ II	73°	3,5 „	1,09 „	70,3
„ III	126°	4,0 „	1,00 „	103,5
Braunkohlen (Goudron)	52°	0,0 „	1,38 „	66,5
Holzteer	195°	42,0 „	0,00 „	140,0

Eine Verfälschung des Steinkohlenteerpechs mit den genannten anderen Pechen kann kaum in Frage kommen, weil diese meist höher im Preise stehen als das Steinkohlenteerpech. Bezüglich des Nachweises von Steinkohlenteerpech in Naturasphalt und den vorgenannten Pechsorten vergleiche man die betreffenden Kapitel des vorliegenden Werkes. Den gleichen Gegenstand behandelt ausführlich das Werk von H. Köhler, „Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte", Braunschweig 1904, auf S. 346 ff., auf dessen Inhalt auch bezüglich der in der Asphalt- und Dachpappen-Industrie üblichen Untersuchungsmethoden teer- und pechhaltiger Baumaterialien verwiesen werden muß.

Mineralöle.

(Rohpetroleum, Benzin, Leuchtöl, Braunkohlenteer, Asphalt, Paraffin usw.)

Von

Prof. Dr. D. **Holde**,

Abteil.-Vorsteher am Kgl. Materialprüfungsamt zu Gr.-Lichterfelde W.

(Mitbearbeitet von Dr. G. **Meyerheim**.)

Literaturmaterial.	Abkürzung im Text.
Aisinman, Taschenbuch für die Mineralöl-Industrie 1896, Verl. J. Springer, Berlin.	
R. Benedikt und F. Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1887, 1903, Verl. Jul. Springer, Berlin	Benedikt-Ulzer
Berlinerblau, Erdwachs, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig	Berlinerblau, Erdwachs
C. Engler, Die deutschen Erdöle, Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887	Engler, Gewerbefleiß
Engler-Höfer, Das Erdöl, S. Hirzel, Leipzig	Engler-Höfer, Erdöl
E. Graefe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, 1908, Knapp, Halle	Graefe, Laboratoriumsbuch.
J. Grossmann, Die Schmiermittel, Methoden zu ihrer Untersuchung und Wertbestimmung, 1909, Wiesbaden, Kreidels Verlag	Grossmann, Schmiermittel
Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette usw., Verlag J. Springer, Berlin 1909	Holde, Mineralöle
R. Kissling, Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung, Knapp, Halle	Kissling, Erdöl
R. Kissling, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie, 1908, Knapp, Halle	Kissling, Laboratoriumsbuch
Hippolyt Köhler, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte, 1904	Hippol. Köhler, Asphalt
G. Krämer und Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Verbreitung, Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887	Krämer und Böttcher, Gewerbefleiß
J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes, 1904, Verlag Macmillan & Co., London	Lewkowitsch, Analysis
Muspratt, Technische Chemie, Bd. 19:	
1. Scheithauer, Mineralöle und Paraffin	Muspratt-Scheithauer
2. C. Engler u. H. Kast, Petroleum	Muspratt-Engleru.Kast
M. A. Rakusin, Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte, 1906, Vieweg, Braunschweig	Rakusin, Untersuchung.

	Abkürzung im Text.
Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohle usw., 1895, Verl. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig . . .	Scheithauer, Mineralöle
Veith, Industrie der Mineralöle, 1892	Veith, Mineralöle
R. A. Wischin, Die Naphthene, 1901	Wischin, Naphthene
Beschlüsse der Kommission 9 (Mineralöle usw. betreffend) des Deutschen Verbandes für die Materialprüfung der Technik	Verbands-Beschlüsse
Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft	Ber.
Chemiker-Zeitung, Köthen	Chem.-Ztg.
Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie	Chem. Rev.
Dinglers Polytechn. Journal	Dingl. Journ.
Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt (Abteilung 6 für Ölprüfung), Verl. J. Springer, Berlin	Mitteilungen
Petroleum, Zeitschrift für die gesamten Interessen der Petroleumindustrie usw., Berlin	Petrol.
Vorschriften der russischen Regierung nach Einvernehmen mit der Kaiserl. Russ. Techn. Gesellsch. in Baku, betreffend Nomenklatur und Prüfung von russischen Erdölprodukten . . .	Russische Vorschriften
Zeitschrift für analytische Chemie	Ztschr. f. anal. Chem.
- für angewandte Chemie	Ztschr. f. angew. Chem.
- des Vereins deutscher Ingenieure	Ztschr. Ver. d. Ing.

Abkürzungen technischer Ausdrücke.

Zähigkeit nach Engler bestimmt (Viskosität, Englergrad)	= fe
Erstarrungspunkt	= ep
Siedepunkt	= Kp.
Schmelzpunkt	= Schm.
Tropfpunkt	= Tr.
Flammpunkt (= Entflammungspunkt)	= fp
Brennpunkt (= Entzündungspunkt)	= zp
Brechungskoeffizient	= Br.
Ausdehnungskoeffizient	= α

Alle Temperaturen sind in Celsius-Graden ausgedrückt.

Die spez. Gewichte sind, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, bei + 15°, bezogen auf Wasser von + 4°, angegeben.

Rohpetroleum, Petroleum, Mineralöle, Paraffin, Asphalt und Braunkohlenteer.

A. Rohpetroleum.

Rohpetroleum ist gewöhnlich dunkel, bräunlich bis schwarz gefärbt, vereinzelt kommen auch hellere Arten (hellgelb bis rötlichbraun) vor. Nach der Filtrationshypothese von D. Day soll die helle Färbung einzelner Rohöle darauf zurückzuführen sein, daß die dunklen Öle im Erdinnern filtrierende Gesteinsschichten aus tonigem Schiefer passiert haben, welche die färbenden Anteile absorbieren. Wird Rohöl durch

eine mit Fullererde beschickte Röhre von unten nach oben filtriert, so findet Fraktionierung in dem Sinne statt. daß Paraffinkohlenwasserstoffe in der leichteren Fraktion sich am oberen Ende. schwere ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich am unteren Ende der Röhre ansammeln. Nach Ansicht Höfers hat jedoch die Filtrationshypothese nach den bisherigen Erfahrungen in der Erdölgeologie keine Berechtigung.

Von den Rohölen sind im allgemeinen zwei Haupttypen zu unterscheiden: Naphthenreiche Rohöle mit einem Paraffingehalt unter 1 Proz. enthalten gewöhnlich wenig niedrig siedende Anteile (Benzin und Leuchtpetroleum), dagegen viel hochsiedendes, schwer erstarrendes Schmieröl; naphtehnärmere Rohöle mit einem Paraffingehalt von 3—8 Proz. enthalten erhebliche Mengen Benzin. Leuchtöl und leichtes, dünnflüssigeres Schmieröl. Von dieser Regel gibt es jedoch auch Ausnahmen, da z. B. Bustenariöl trotz sehr geringen Paraffingehalts erhebliche Mengen an Benzin (25 Proz.) enthält. Die in Deutschland gewonnenen Rohöle sind meistens tiefbraunschwarz und ziemlich dickflüssig; die im Elsaß vorkommenden eignen sich zur Herstellung von Benzin, Leuchtöl, leicht erstarrenden Schmierölen, Putzölen, Gasölen und Asphalt; seit mehreren Jahren wird auch aus ihnen Paraffin gewonnen. Die hannoverschen, hauptsächlich die schweren Wietzer Öle eignen sich zur Herstellung von Schmierölen, während Paraffin aus ihnen nicht zu gewinnen ist. Wie russisches Rohöl, das Hauptrohmaterial für die Gewinnung der leichteren und schwereren Maschinenöle, so enthalten auch die allerdings weit asphaltreicheren Wietzer Öle nur minimale Mengen Benzin. Das amerikanische, galizische (Boryslaw und Tustanowice) und rumänische Rohöl von Campina bilden das Hauptmaterial für die Herstellung von gutem Kerzenparaffin, von Leuchtpetroleum und Petroleumbenzin. In neuerer Zeit werden große Mengen Benzin nach Deutschland, hauptsächlich für Motorenzwecke, aus Java, Borneo und Sumatra eingeführt.

Die meisten der aus amerikanischem, galizischem und rumänischem Rohöl hergestellten Schmieröle haben einen höheren (nahe bei 0° liegenden) Erstarrungspunkt als russische Öle. Einige galizische Öle, z. B. dasjenige von Grosno, sowie ein großer Teil der rumänischen Öle, nämlich Bustenari-, Moreni- und Tintea-Öl, die zusammen etwa 70 Proz. der rumänischen Produktion ausmachen, liefern ebenfalls bei tiefliegendem Erstarrungspunkt, guter Viskosität und hohem Flammpunkt beliebte Schmieröle für Maschinen, Eisenbahnwagen usw. Für Dampfzylinderschmierung haben sich die sehr schwerflüssigen oder salbenartigen amerikanischen Zylinderöle in erster Linie bewährt (siehe „Mineralschmieröle“ S. 575 ff.). Aus Rohpetroleum werden ferner Motorentreiböle, Transformatorenöle und als Destillationsrückstände Heizöl (Masut), Goudron, Asphalt, Elektrodenkoke usw. gewonnen.

Die Hauptfundorte von Rohöl in Deutschland sind das kleine Städtchen Wietze in Hannover, Obershagen bei Peine und Pechelbronn im Elsaß, von geringerer Bedeutung ist Ölheim bei Peine in Hannover und einige holsteinische Funde. In Wietze werden je nach der Tiefe

der Bohrung zwei Arten von Ölen gewonnen, ein schweres, tiefdunkelbraunes, von mildem Geruch, spez. Gewicht bei 15⁰ etwa 0.939, und ein leichteres von grünbrauner Farbe, schärferem Geruch, spez. Gewicht etwa 0.891. Das schwere Wietzer Rohöl liefert nach dem Raffinieren etwa 6 Proz. Leuchtöl, 14 Proz. Gasöl, 50 Proz. Vulkanöl (Eisenbahnwagenöl) und Vaselinöl und 25 Proz. Asphalt; aus dem leichten Wietzer Öl erhält man 3 Proz. Benzin, 20 Proz. Leuchtöl, 15 Proz. Solaröl, 40 Proz. Vulkanöl und Vaselinöl, 1½ Proz. Paraffin und 15 Proz. Asphalt. Die Weltproduktion an Rohpetroleum betrug im Jahre 1908 35 Millionen Tons, der eine Gewinnung von 1018 Mill. t Kohle gegenübersteht. Dies Verhältnis verschiebt sich jedoch noch etwas zugunsten des Erdöls, wenn man berücksichtigt, daß ein großer Teil des Erdöls als Heiz- oder Treiböl Verwendung findet (siehe Seite 535 u. 536), und daß der Heizwert von Petroleum 11 000—11 100 Cal. für 1 kg Material beträgt, während der mittlere Heizwert von Steinkohle zu 7000—7500, für lufttrockene Braunkohle sogar nur zu 4500—5000 Cal. angegeben wird. Die Petroleumproduktion im Jahre 1908, angegeben in Millionen Tons, verteilt sich auf die verschiedenen Länder wie folgt: Amerika 22, Rußland 9, Galizien 1,8, Rumänien 1, Indien 0,6, Deutschland 0.15.

I. Chemische Zusammensetzung.

Die rohen Erdöle bestehen — im Gegensatz zum Steinkohlenteer — vorwiegend aus verschieden hoch siedenden Kohlenwasserstoffen nicht aromatischer Natur, von denen sich die leichteren nicht, die schwereren teilweise in konz. Schwefelsäure als Sulfosäuren lösen. In geringer Menge finden sich allerdings auch aromatische Kohlenwasserstoffe — Benzol und höhere Homologe — in verschiedenen Erdölen. Die chemische Natur der viskosen Schmierölanteile der Rohpetrole ist noch unaufgeklärt. Die übrigen Anteile der Erdöle, d. h. das Benzin, Leuchtpetroleum, Gasöl und Paraffin, bestehen bei amerikanischem, d. h. pennsylvanischem Erdöl vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe C_nH_{2n+2}, bei russischem Erdöl bis etwa 80 Proz. aus sogen. Naphthenen. Letztere sind als alycyklische Polymethylene, z. B.

$$\underbrace{CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2}; \quad \underbrace{CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2}$$

aufzufassen und werden als Penta-, Hexamethylen, Methylhexamethylen usw. bezeichnet. Die Derivate des Hexamethylens sind als hydrierte Benzole bzw. Homologe des hydrierten Benzols anzusehen. Die hochsiedenden Anteile sind im wesentlichen Polynaphthene mit 2 und mehr Naphthenmolekülen (vielleicht Hydrodiphenyle). Die Naphthene stehen in chemischer Beziehung den Paraffinkohlenwasserstoffen näher als den Benzolderivaten; sie reagieren nicht mit Permanganat, konz. Schwefelsäure, werden aber von Chlor und Brom, sogar von verdünnter Salpeter-

säure, wenn auch nur schwierig, substituiert. Konzentrierte Salpetersäure verwandelt Hexanaphthen in Adipinsäure, Pentamethylen in Glutarsäure. Zelinsky gelang es, hoch siedende Naphthene, nämlich Cykloeikosan $C_{20}H_{40}$ und Cyklotessarakontan $C_{40}H_{80}$, Schmelzpunkt 118°, vom Methylester der Sebacinsäure ausgehend synthetisch zu erhalten. Da durch diese Versuche sich die große Neigung der Naphthene zur Polymerisation kundgibt, bezweifelt Charitschkoff, daß die hochsiedenden viskosen Erdölfraktionen überhaupt aus Naphthenen bestehen, wie man vielfach annimmt. In den deutschen, galizischen und rumänischen Erdölen finden sich je nach dem besonderen Fundort Öle, in welchen mehr Kohlenwasserstoffe der Methangruppe vorherrschen, und solche, in denen die Naphthene überwiegen. In galizischen und rumänischen Ölen finden sich auch merkliche Mengen Carbüre und in letzteren insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe. Als Nebenbestandteile finden sich in manchen Rohölen (besonders reichlich im Texasöl) von der Verwesung der marinen Tierreste, dem wahrscheinlichen Ursprungsmaterial des Erdöls, herrührende Pyridinbasen, ferner mercaptan- und sulfidartig gebundener Schwefel (letzterer besonders reichlich im Ohiorohöl), sauerstoff- und schwefelhaltiger Asphalt. Die Kohlenwasserstoffe des Texasöles gehören hauptsächlich zu der Reihe C_nH_{2n-2}, die sich von einem doppelten Polymethylenring ableitet; im Ohioöl finden sich Glieder der Reihen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}. Im kalifornischen Erdöl finden sich bis zu 15 Proz. Stickstoffverbindungen (2 Proz. N.), außerdem aromatische Verbindungen, wie Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin, Phenanthren und Anthracen. In dem Rohöl von Santa Barbara-County wurden sogar Glieder der Reihe C_nH_{2n-8} gefunden, die sich durch sehr hohes spez. Gewicht und große Zähflüssigkeit auszeichnen. Das schwere hannoversche Erdöl von Wietze ist, wie oben erwähnt, reich an Asphalt. Engler und Jezioranski (Ber. 1895, 2501) zeigten, daß die über 200° siedenden Anteile von galizischem, russischem (Bibi-Eybat) und Pechelbronner Rohöl sich fast völlig in konz. Schwefelsäure lösen und einen den Kohlenstoffgehalt der Olefine (bei letzteren durchschnittlich 85,7) nicht unerheblich übertreffenden Kohlenstoffgehalt (von durchschnittlich 87 Proz.) besitzen; sie dürften daher nicht unbeträchtliche Mengen noch wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe enthalten. Bei pennsylvanischem Erdöl lösten sich allerdings von den über 200° siedenden Anteilen nur 35 Proz. in konz. Schwefelsäure. Die Elementaranalyse der erwähnten Rohöle ergab nach den genannten Autoren folgende Zahlen:

Tab. 1.

Rohöl von	Proz. C	Proz. H	Proz. O
Galizien	86,18	13,82	—
Baku	86,21	13,49	0,30
Elsaß	85,38	12,68	1,94
Pennsylvanien	86,10	13,90	—

Die unter 200° siedenden Anteile enthalten vorwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Naphthene. Im übrigen schwankt der Kohlenstoffgehalt der Roherdöle verschiedener Herkunft von 79,5 bis 88,7, der Wasserstoffgehalt von 9,6—14,8, der Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 6,9, der Stickstoffgehalt von 0,02—1,1, der Schwefelgehalt von 0,01 bis 2,2 Proz.

Zur Kennzeichnung bzw. Abscheidung einzelner Individuen und ganzer Gruppen aus den Erdölen dienen folgende wissenschaftliche Methoden:

1. Saure Bestandteile (Naphthensäuren, Phenole) werden durch verdünnte Natronlauge,
2. Stickstoffverbindungen (Homologe des Pyridins usw.) durch verdünnte Mineralsäure nachgewiesen.
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe werden durch Schwefelsäure absorbiert.
4. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden bei der Nitrierung isoliert.
5. Ungesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe werden durch die Nastjukoffsche Probe (siehe S. 625) abgeschieden.

II. Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient.

Das spez. Gew. schwankt bei Roherdölen zwischen 0,730 und 0,970; so hat pennsylvanisches Öl 0,816, schweres Wietzer Öl 0,955, Bakuöl 0.882, Ohioöl 0,887, ostgalizisches Öl 0,870. Engler fand bei einem Rohöl spez. Gewicht fast 1,0.

Niedriges spez. Gewicht deutet auf hohen Gehalt an Benzin und Leuchtöl, ein hohes spez. Gewicht dagegen auf einen größeren Prozentsatz hochsiedender Fraktionen und Asphalt. Wenn das spez. Gewicht auch nur wenig Wert besitzt für die Feststellung der Herkunft eines Öles, so kann es doch für Öle bekannter Provenienz als Merkmal für die Klassifizierung herangezogen werden und hat im Handel seine große Bedeutung als Identitäts- und Vergleichsprobe, da die Bestimmung des spez. Gew. die einfachste Prüfung zur Gewährleistung gleichmäßiger Öllieferung darstellt.

Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Rohöle ist von Bedeutung für die Umrechnung der bei beliebiger Temperatur bestimmten spez. Gewichte auf die Normaltemperatur von 15 oder 20°, sowie für die Berücksichtigung der Expansion des Öles in den Lagerbehältern und den Destillierblasen.

Der Ausdehnungskoeffizient a beträgt bei pennsylvanischem Öl 0,000840, bei russischem Öl 0,000817, bei Wietzer Öl 0,000647; er fällt also mit steigendem spez. Gewicht.

Tab. 2.

Erdöl von	Spez. Gew.	$a \times 1\,000\,000$
Kanada	0,828	843
Schwabweiler	0,829	843
„	0,861	858
Westgalizien	0,885	775
Wallachei	0,901	748

Besonders hohe Ausdehnungskoeffizienten (etwa 0,001) fanden Zaloziecki und Klarfeld bei galizischem Rohöl von Boryslaw und Tustanowice.

Die Bestimmung des spez. Gewichts und der Ausdehnungskoeffizienten von Rohölen erfolgt nach den unter „Schmiermittel" S. 581 bzw. 585 beschriebenen Verfahren.

III. Bestimmung des Wassergehaltes.

1. Eine Methode, die bei der Bestimmung des Wassergehalts stets zum Ziele führt. während alle anderen Verfahren nur bedingt anwendbar sind, besteht in der Destillation des Öles mit Xylol nach Hofmann-Marcusson (Fig. 74). 100 g Rohöl (bei wasserreichen Ölen verwendet man zweckmäßig nur 50 g) werden mit 100 ccm Xylol, das vorher durch Schütteln mit Wasser gesättigt wurde, aus einem mit einigen Bimssteinstücken beschickten 600 ccm fassenden Kolben in einem Ölbad destilliert. bis etwa 80—90 ccm übergegangen sind. Das Destillat fängt man in einem graduierten, unten eng ausgezogenen Zylinder auf, der in einem Blechgestell passend befestigt ist. Die Menge des vorhanden gewesenen Wassers kann nach Ausspülen des Kühlerrohrs mit Xylol und Abstoßen der an den Wandungen des Zylinders haftenden Wassertropfen direkt in der etwas erwärmten Vorlage abgelesen werden.

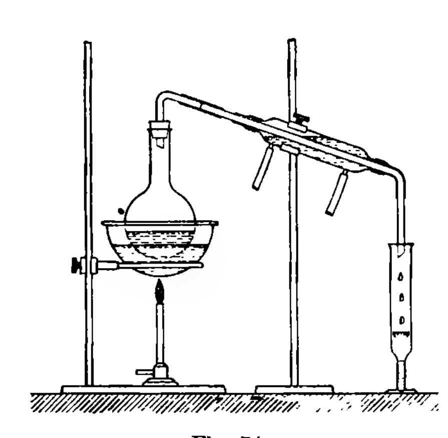


Fig. 74.

2. Eine in den Mineralölraffinerien viel geübte, aber nicht für alle Fälle so gut brauchbare Methode beruht darauf, daß man eine gemessene Menge Rohöl, z. B. 200 ccm, in einem $\frac{1}{2}$—1 L. fassenden konischen, unten eng ausgezogenen und graduierten, mit Glasstopfen verschließbaren Gefäß mit dem doppelten bis vierfachen Volumen Benzin oder Benzol heiß durchschüttelt; man läßt heiß absitzen und liest dann am unteren Ende den Wassergehalt ab. Da sich an der Trennungsschicht leicht

Emulsionen bilden, wodurch die Ablesung erschwert wird, rechnet man von dem abgelesenen Wasser nur 70 Proz. an. Herr findet, daß beim Verdünnen mit Benzin in dem abgeschiedenen Schmutz außer Wasser und suspendierten Teilchen auch Paraffin vorkommt. Bei asphaltreichen Ölen ist das Ausschütteln mit Benzin nicht anwendbar, da Asphalt mit ausgefällt wird; in diesem Falle ist Benzol zu benutzen, das aber wiederum leichter zur Emulsionsbildung neigt.

3. Nach einem von Wielezynski (Petrol. II, 1906, 285) vorgeschlagenen Verfahren (s. a. Rosenthal, Chem.-Ztg. 1909, 1259) benutzt man zur Abscheidung des Wassers von dem Öl Zentrifugen, bei dickeren Ölen unter Verwendung eines mit Dampf geheizten Blechmantels. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, daß außer Wasser auch mechanische Verunreinigungen beim Zentrifugieren abgeschieden werden, daß die Trennung auch aus anderen Gründen nicht immer scharf sein wird, und daß die Apparatur zu 1 natürlich leichter zu beschaffen und dabei zuverlässiger ist als die hier beschriebene.

4. Einige chemische Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes seien nur dem Prinzip nach angegeben, da sie ihrer Umständlichkeit und ihrer nur bedingten Genauigkeit wegen in die analytische Praxis kaum Eingang finden werden. Nettel (Chem.-Ztg. 1904, 867) bestimmt die Änderung, die der Titer einer $^1/_{10}$N.-Salzsäure beim Schütteln mit dem Öl durch die Verdünnung mit dem im Öl enthaltenen Wasser erleidet; bei einer anderen Methode wird Calciumcarbid mit dem Öl zur Reaktion gebracht und das entwickelte Acetylen gemessen. In ähnlicher Weise läßt Graefe (Petrol. I, 1906, 815) Natriummetall auf die ätherische Lösung des Öles einwirken und bestimmt den freiwerdenden Wasserstoff in einer Gasbürette.

IV. Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen.

a) Die qualitative Prüfung auf mechanische Verunreinigungen erfolgt durch Behandeln des Öles mit Benzol, in welchem sowohl die öligen als auch die asphaltartigen Stoffe löslich sind. 2 ccm des in der Probeflasche gut durchgeschüttelten Öles werden in 40 ccm Benzol gelöst und hierauf einige Stunden der Ruhe überlassen. Dann beobachtet man beim vorsichtigen Umkehren des Glases, ob sich am Boden ein Niederschlag abgesetzt hat.



Fig. 75.

b) Zur quantitativen Bestimmung werden 5—10 g durchgeschütteltes Öl aus einem Pipettewägeglas (Fig. 75) abgewogen und in 100—200 ccm Benzol gelöst. Die über Nacht der Ruhe überlassene Lösung wird nach Ablassen etwa vorhandenen Wassers durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter filtriert. Nach Auswaschen mit Benzol und Trocknen des Filters bei 105° werden die mechanischen Verunreinigungen ge-

wogen. Im Öl suspendierte Pech- oder Asphaltteile werden hierbei nicht mitbestimmt, da sie in Benzol löslich sind; deren Bestimmung siehe S. 483. Die Menge etwa vorhandener, vom Bohrschlamm oder der Raffination herrührender Salze bestimmt man dadurch, daß man das mit Benzol gewaschene und bis zur Konstanz getrocknete Filter mit Wasser wäscht und die erhaltene Salzlösung in gewogener Schale eindampft.

Die russischen Vorschriften zur Bestimmung der mechanischen Beimengungen lauten: Eine abgewogene Menge Öl wird mit Benzin entsprechend verdünnt und durch ein Papierfilter abfiltriert. Der Rückstand wird verascht und gewogen.

V. Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw.

a) Für den Fabrikbetrieb.

Die Anordnungen der Laboratoriumsdestillationen werden je nach Bedürfnis der einzelnen Fabriken, der Art des Rohmaterials, der im großen angewandten Destillationsweise (Crack- oder Wasserdampfdestillation usw.) verschieden getroffen, wie man auch je nach der Destillationsart, der Höhe der Dephlegmatoren usw. aus demselben Rohöl sehr verschiedene Mengen der einzelnen Produkte erhalten kann. Wie wenig die Laboratoriumsanalysen mit den Befunden des Großbetriebes übereinstimmen, hat Veith bei der Destillation von Bradford-Rohöl und von rumänischem Erdöl gezeigt (siehe Tab. 3).

Tab. 3.

Rohöl von	Destillate	Im Laboratorium Proz.	Im Betriebe Proz.
Bradford	Benzin	10,5	10—12
	Petroleum	63,5	80
	Paraffinöl	17,0	2
	Koke u. Verlust	9,0	6—8
Rumänien	Benzin	15	10
	Petroleum	40—45	60

Es empfiehlt sich für den Laboratoriumsversuch, aus Glas- oder Metallretorten ½ oder 1 kg Öl, anfänglich unter Vorlage eines Wasserkühlers, später unter Luftkühlung zu destillieren, die in bestimmten Abständen aufgefangenen Destillate (bis 150° Benzin, bis 300° Leuchtöl, über 300° Schmieröl) zu messen oder zu wägen und auf ihre Eigenschaften zu prüfen (siehe Abschnitt B—D und Schmiermittel S. 579 ff). Die über 300° übergehenden Schmierölanteile werden am zweckmäßigsten auch bei der Probedestillation mit überhitztem Wasserdampf, nötigenfalls z. B. bei schweren deutschen Ölen, unterstützt durch Vakuum von 300—400 mm übergetrieben. Die Eigenschaften der Destillate werden

gewöhnlich nach erfolgter Raffination mit 1—8 Proz. konzentrierter Schwefelsäure ermittelt. Näheres über Ausführung der Destillation und die zu benutzende Apparatur siehe Holde, Mineralöle, III. Aufl., S. 16 ff.

Beim Nachwaschen der mit Schwefelsäure raffinierten Mineralöle mit Laugen und Wasser zeigen sich oft störende Emulsionen, welche im Laboratorium, wo die Öle gewöhnlich im Scheidetrichter gewaschen werden, schwierig zu überwinden sind. Die Waschungen müssen bei schweren Ölen heiß und unter starkem Schütteln erfolgen, damit sich das Öl möglichst gut von der Waschflüssigkeit trennt. Für solche Arbeiten eignet sich der Scheidetrichter schlecht, während sie sich in dem nebenan skizzierten Gefäß bequem durchführen lassen. Der Apparat (Fig. 76) besteht aus dem Waschgefäß *a*, welches mit Ablaßhahn *d*[1]) versehen ist, der aus Aluminium oder gut gekühltem Glas gearbeiteten Dampfschlange *b* und dem gläsernen, zum Rühren der Flüssigkeiten durch ein Wasserstrahlgebläse dienenden Luftzuführungsrohr *c*. Erforderlichenfalls ist, wenn man auch mit Säure in dem Apparat raffinieren will, seitlich unten am Gefäß noch ein Ablaßhahn anzubringen, um das Öl von den Säureharzen zu trennen. Auch kann man das Gefäß oben, um Verspritzen zu vermeiden, mit einem Deckel versehen, durch welchen Dampf- und Luftzuführungsrohr hindurchgehen, indessen sind schon bei der offenen Form des Apparates, wenn nicht zu hoch aufgefüllt wird, Verspritzungen nicht zu befürchten. Das Trocknen der gewaschenen Öle kann, wie in der Praxis, unter Durchleiten von Luft durch das stärker erhitzte Öl erfolgen.

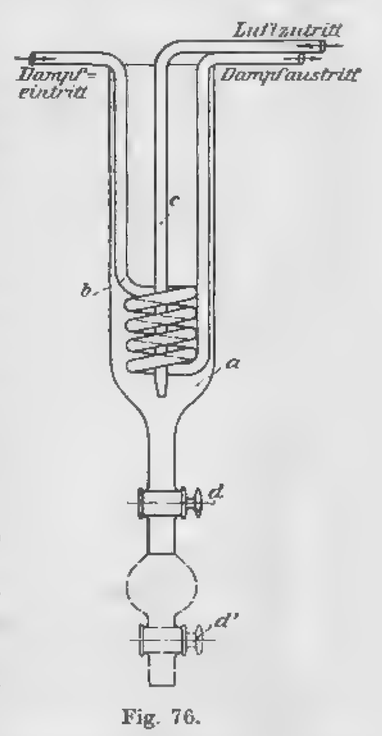


Fig. 76.

b) Für zoll- und handelstechnische Zwecke.

Da die verschiedenen Laboratoriumsdestillationsapparate (s. auch Singer, Chem. Rev. 1896, 93) bei demselben Roherdöl ganz erheblich abweichende Ausbeutezahlen geben können, so wurden für die Kontrolle des Verkehrs mit Rohölen, insbesondere für zolltechnische Abfertigungen, einheitlich konstruierte Apparate vorgeschrieben, welche auch zur

[1]) Der zweite Glashahn *d'* kann dazu dienen, die beim Ablassen durch den oberen Hahn durchgegangenen kleinen Mengen Öl von dem Rest der Waschflüssigkeit zu trennen.

fraktionierten Destillation des Rohbenzins, des Leuchtpetroleums usw. dienen. Diese Apparate besitzen den Vorteil, bei genau festgelegten Größenverhältnissen unter denselben Versuchsbedingungen stets vergleichbare Werte zu liefern.

Wasserhaltige Öle werden vor dem Versuche durch Schütteln mit Chlorcalcium (bei Zimmerwärme!) und nachheriges Filtrieren sorgfältig entwässert, da sonst bei der Destillation leicht heftiges Stoßen und Überschäumen statthaben kann.

1. Statt der früher benutzten diskontinuierlichen Destillation nach Engler, die sehr zeitraubend war und nicht immer gut übereinstimmende Werte lieferte, wird jetzt allgemein die von Holde und Ubbelohde verbesserte ununterbrochene Destillierweise angewendet, die auch vom „Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik" empfohlen wird. Die zu benutzende Apparatur (Fig. 77a-c) besteht aus dem alten Englerkolben (Fig. 77a), der in einem Ofen aus Eisenblech durch einen Bunsenbrenner mit Regulierskala erhitzt wird. Der Kühler ist 60 cm lang, seine Neigung ist durch das unter 75° geneigte Ableitungsrohr des Englerkolbens ein für alle Mal festgelegt. Zum Auffangen der Destillate dienen 6 in 0,2 ccm geteilte Reagenzgläser, die, an einem drehbaren Stativ befestigt, durch ein Wasserbad von Zimmerwärme gekühlt werden.

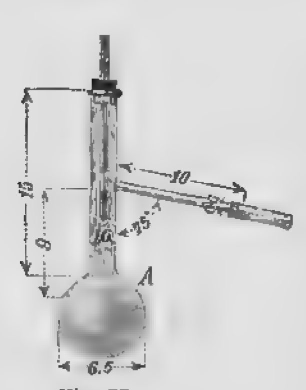
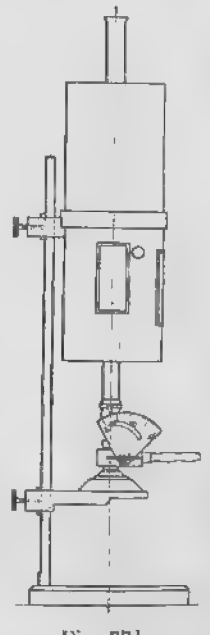


Fig. 77a.


Fig. 77b.

In den Destillierkolben werden 100 ccm Öl eingefüllt. Diese Menge ist jedoch nur für Petroleum und solche Rohöle anzuwenden, bei denen rechtzeitig so viel Öl überdestilliert, daß die Ausdehnung der schweren Öle nicht störend wirkt. Bei hochsiedenden Ölen, z. B. Astatkirückständen und Schmierölen, muß entweder der Kolben wenigstens 140 ccm fassen, da sonst das ins Sieden geratene Öl infolge der starken Ausdehnung leicht übersteigt, oder es sind nur 80 oder 90 ccm Öl anzuwenden. Als Siedepunkt gilt diejenige Temperatur, bei welcher die ersten Tropfen Destillat vom Kühlerende abfallen.

Es soll so schnell destilliert werden, daß in der Sekunde 2 Tropfen übergehen. Ein an dem Stativ befestigtes Sekundenpendel erleichtert die Regulierung der Destillationsgeschwindigkeit.

Von manchen Fabriken, z. B. solchen, welche Petroleum galizischen Ursprungs verarbeiten, werden 150—275° C als Grenzen für die Petro-

leumfraktion benutzt, weil diese die Fraktion besser charakterisieren. Abgesehen von der zuletzt übergehenden Fraktion werden alle Destillate ohne Ablauf aufgefangen und gemessen.

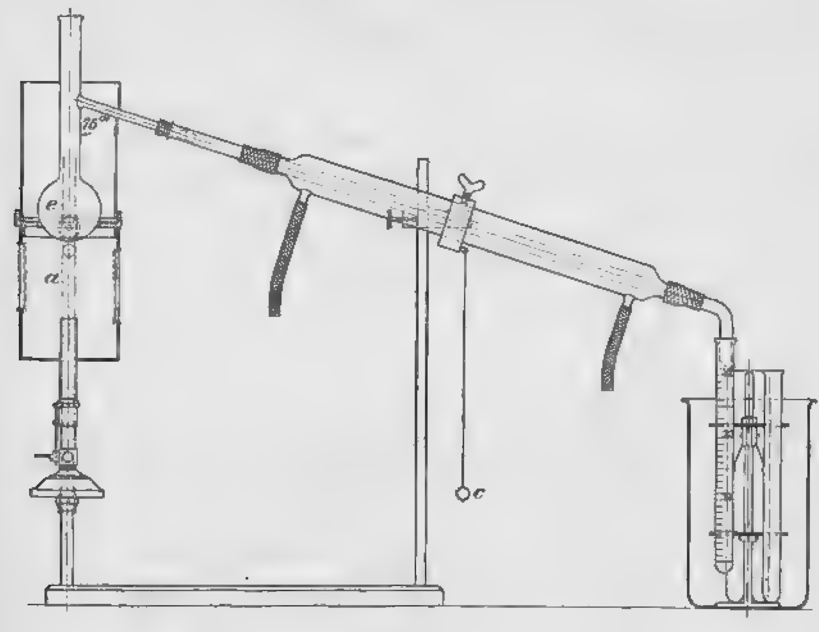


Fig. 77c.

2. Der zurzeit in Deutschland amtlich vorgeschriebene Apparat für zolltechnische Prüfungen ist in den Fig. 78 u. 79 abgebildet (s. a. Zentralblatt für das Deutsche Reich 1898, 279, und „Mitteilungen" 1899, Heft 1).

Sämtliche Teile des Apparates mit Ausnahme des Meßkolbens (Fig. 78) und der Bürette sind in Metall gearbeitet und in den Abmessungen genau fixiert. Im Destillierkölbchen *A* werden mittels regulierbaren Brenners, unter Mäßigung der Temperatur durch die zwischengeschobenen Bleche und Drahtnetze, 100 ccm Öl (Rohbenzin, Rohpetroleum usw.) so destilliert, daß bis 150° die Temperatur von 120° an etwa 4°, von 150 bis 320° 8—10° in der Minute steigt. Bei 320°, im Dampf gemessen (der Nullpunkt des Thermometers schneidet genau mit der oberen Korkfläche ab), wird die Destillation abgebrochen. Die Destillate werden in *D* gekühlt und in der Bürette *E* aufgefangen. Die bis 150° siedenden Teile gelten als Benzin. Näheres über die Ausführung der Destillation siehe „Anleitung für die Zollabfertigung, Berlin 1906, Teil III, Abschnitt 2, Nr. 37".



Fig. 78.

Bei der Prüfung von Schmierölen wird nur bis 300° destilliert. Als Schmieröl werden die Öle dann deklariert, wenn bis 300° (oder bis 320° im Öl gemessen) nichts übergeht oder bei einem spez. Gew. eines Rohöls von > 830 bis 300° weniger als 70 Vol.-Proz. übergehen, anderenfalls wird das Öl als Leuchtpetroleum deklariert. Rohpetroleum von den vorbezeichneten Eigenschaften des Schmieröls wird nur dann mit dem Schmierölzoll von 10 M. nach Nr. 239 des Zolltarifs belegt, wenn es über 50° entflammt (Abel) und höheres spez. Gewicht als 885 bei 15° hat, oder wenn bei der fraktionierten Destillation von 150 bis 320° weniger als 40 Vol.-Proz. übergehen, oder wenn es einen höheren Paraffingehalt als 8 Proz. besitzt.

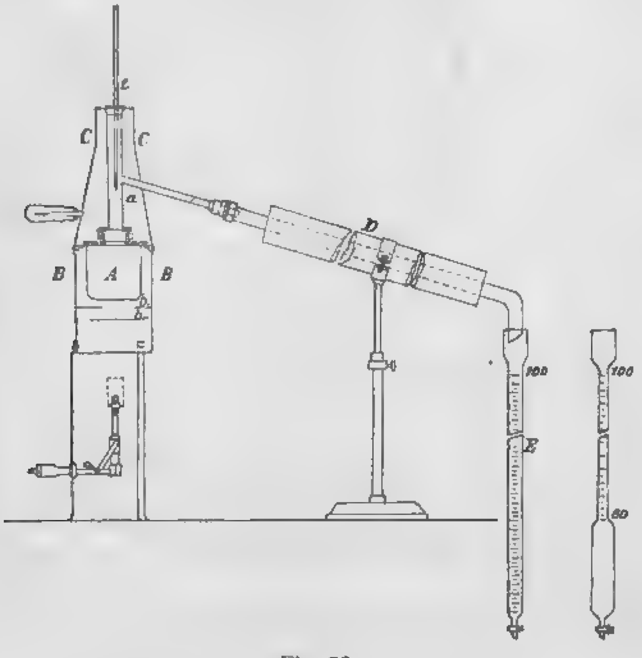


Fig. 79.

Als Benzin, Ligroin, Petroläther werden nach Anm. 2 und 3 zu Nr. 239 des Zolltarifs diejenigen Mineralöle zollfrei eingelassen, welche wenigstens 90 Proz. unter 150° siedende Teile enthalten.

Der Apparat liefert gut vergleichbare Zahlen, die aber naturgemäß von den unter 1 erhaltenen bei der gleichen Ölsorte erheblich abweichen.

Bei Schmierölen empfiehlt Engler, die Destillation bis zum Schluß zu treiben und die Menge des im Kolben verbleibenden Kokerückstandes zu bestimmen, da dieser bei der gleichen Arbeitsweise bei Ölen von verschiedener Herkunft verschieden hoch ausfällt. Auf diese Prüfung wird jetzt wieder häufiger zurückgegriffen, obwohl die Ermittelung der Asphalt- und Pechstoffe (s. S. 484), die zum Kokerückstand in naher Be-

ziehung stehen, schärfer begrenzte Vergleichswerte gibt. Wie sehr die Kokebildung durch den Asphaltgehalt beeinflußt wird, zeigte Graefe (Petrol. 3, 1131; 1908) bei zwei Ölen, die sich sehr ähnlich waren, im Asphaltgehalt jedoch wesentliche Unterschiede aufwiesen. In der gleichen Weise destilliert, ergab das Öl mit 5,6 Proz. alkoholätherunlöslichem Asphalt 4,8 Proz. Koke, das andere Öl mit 11,9 Proz. Asphalt jedoch 10 Proz. Koke.

VI. Entflammbarkeit.

Unter dem Flammpunkt eines Öles versteht man den Wärmegrad, bei dem im offnen Tiegel so viel Dampf entwickelt wird, daß dieser durch eine über die Öloberfläche hinweggeführte Zündflamme zur Entzündung gebracht wird, oder bei der im geschlossenen Behälter (Pensky-Apparat) so viel Dampf sich über der Oberfläche angesammelt hat, daß er mit der zwischen Öl und dem Deckel des Gefäßes befindlichen Luft ein entzündliches Gasgemenge bildet.

Die Rohpetrole sind je nach Herkunft verschieden hoch entzündlich, meistens nahe bei 0°. Einzelne benzinreichere Öle, z. B. javanisches Rohöl, amerikanisches Öl usw., entflammen bedeutend tiefer, benzinfreie Öle dagegen, z. B. schwere hannoversche Öle, entflammen erst zwischen 70 und 80°. Man bestimmt den Flammpunkt mittels des Abelschen oder des Penskyschen Probers (S. 513 u. 608). Für die zollamtliche Ermittlung des Flammpunktes (Grenze 50°) gelten die Seite 281 und 282 des Zentralblatts für das Deutsche Reich 1898 gegebenen ergänzenden Vorschriften (s. a. Petroleum S. 513). Nach der Höhe des Flammpunktes, der als Maß für die Feuergefährlichkeit der Öle gilt, werden durch die preußische Polizeiverordnung vom 23. April 1903, abgeändert durch Erlaß des Ministeriums für Handel und Gewerbe vom 20. Januar 1906, die Mineralöle in drei Gefahrenklassen geteilt.

Klasse	I.	Öle	mit	einem	Flammpunkt	unter	21° C
„	II.	„	„	„	„	von	21—65° C
„	III.	„	„	„	„	„	65—140° C

VII. Asphaltgehalt.

Zuweilen ist eine Orientierung darüber erwünscht, inwieweit ein Rohpetroleum asphaltreich ist; asphaltarm sind im allgemeinen die pennsylvanischen und russischen Rohöle, während die dunklen elsässischen und schweren hannoverschen Öle erheblichere Mengen Asphalt enthalten. Man benutzt zur Bestimmung des Asphaltgehaltes die nachfolgenden Methoden von Holde, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die hiernach durch Benzin ausgefällten Mengen harter Asphaltstoffe bzw. die durch Alkohol in ätherischer Lösung ausgefällten weicheren Asphaltstoffe nicht absolute Werte, sondern nur relative Vergleichswerte darstellen, da es zurzeit nicht möglich ist, sämtliche in einem Öl enthaltenen asphaltartigen Bestandteile durch

eine praktische Laboratoriumsmethode auszufällen. Da die durch Benzin abgeschiedenen Stoffe von den Siedegrenzen des benutzten Benzins abhängig sind — so zeigte z. B. ein Elsässer Öl mit Benzin vom Kp. 60—80° 2,1 Proz. Asphalt, mit bis 50° siedendem Benzin 5,5 Proz. und mit bis 41° siedendem 5,7 Proz. —, hat der Deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik ein Benzin zur Fällung vorgeschlagen, das stets in derselben Zusammensetzung geliefert wird. Dieses „Normalbenzin" (siehe S. 501) hat das spezifische Gewicht 0,695—0,705 bei 15° und die Siedegrenzen 65—95°. Bei der Bestimmung der asphaltartigen Stoffe ist zu berücksichtigen, daß der Asphaltgehalt dunkler Mineralöle (Holde, Mitteilungen **1909**, 146) kein konstanter ist, sondern allmählich wächst. Durch neuere Versuche von G. Meyerheim (Chem.-Ztg. 34, 454; 1910) ist festgestellt worden, daß bei zwei untersuchten dunklen Wagenölen eine Zunahme des Asphaltgehaltes in jedem Falle wahrzunehmen ist, die bei einzelnen Ölen von der Art der Belichtung abzuhängen scheint.

a) Qualitativer Nachweis.

1 ccm Öl wird in einem etwa 20 mm weiten Reagenzglas in 40 ccm Normalbenzin gelöst und der Ruhe überlassen. Bei Gegenwart von Asphalt (d. i. bei fast allen dunkel gefärbten Ölen) zeigen sich entweder unmittelbar nach dem Schütteln oder nach längerem Stehen (eventuell bis zu 1 Tag) dunkle Flocken, welche beim Abfiltrieren auf dem Filter asphaltartiges Aussehen zeigen, auf dem Wasserbad nicht schmelzbare Massen darstellen und sich im frisch gefällten Zustande durch ihre Löslichkeit in Benzol als Asphalt charakterisieren.

Löst man etwa 0,5 ccm Öl in 5 ccm Äther und fügt 7 ccm Alkohol hinzu, so fallen die in Benzin unlöslichen harten Asphaltstoffe mit den weicheren Asphaltstoffen zusammen als flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag aus, welcher sich in der Regel zu einer zähen, an den Wandungen des Gefäßes sich ablagernden Masse zusammenballt.

b) Quantitative Bestimmung.

1. In Benzin unlöslicher harter Asphalt. 5 g Öl werden in einem hohen Erlenmeyerkolben mit dem 40fachen Volumen Normalbenzin (gewöhnlich 220 ccm, das spez. Gewicht des Öles im Mittel zu 0,91—0,92 angenommen) tüchtig geschüttelt. Bei asphaltarmen Ölen sind 5—20 ccm Öl und die entsprechende Menge Benzin anzuwenden. (Bei Prüfung der Asphaltmenge nach den Bedingungen der Eisenbahnbehörden sind auf je 1 ccm Öl 40 ccm Normalbenzin anzuwenden.) Nach eintägigem Stehen, bei dem die Temperatur der vor direktem Sonnenlicht zu schützenden Flüssigkeit nicht über 20° steigen und nicht unter 15° fallen soll, wird der Hauptteil der Lösung durch zwei untereinander angebrachte Faltenfilter von Normalfiltrierpapier (Marke Weißband 589 von Schleicher und Schüll) dekantiert. Dann wird die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter

gebracht und unter Nachspülung der Flasche mit reinem Normalbenzin so lange gewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr gibt. Hierauf wird der Asphalt vom Filter durch heißes Benzol abgelöst; die in einen Kolben gespülte Lösung wird durch Destillation von der Hauptmenge des Benzols befreit und dann in eine tarierte Schale gespült, welche nach Verdampfung des Benzolrestes und $\frac{1}{4}$-stündigem Trocknen bei etwa 105° gewogen wird. Durch diese Behandlung ist man sicher, nur asphaltartige Stoffe, nicht aber auch fremde, durch Petroleumbenzin aus den Ölen niedergeschlagene Verunreinigungen zur Wägung zu bringen. (Letztere können natürlich bei Anwendung eines gewogenen Filters besonders ermittelt werden; siehe auch S. 477.)

Der Asphalt ist baldtunlichst nach der Auswaschung mit Benzin vom Filter mittels heißen Benzols abzulösen, da bei längerem Stehen der Niederschläge in einigen Fällen bedeutend schwerere Löslichkeit in Benzol bemerkt wird. Will man den Gehalt an ungelöstem, im Öl suspendierten Asphalt bestimmen, so ist der Asphaltgehalt nach vorstehender Methode sowohl im ursprünglichen Öl als in dem bei Zimmerwärme filtrierten Öl zu ermitteln. Die Differenz beider Bestimmungen gibt den Gehalt an suspendiertem Asphalt.

2. In Alkoholäther (1 : 2) unlösliche weichere Asphaltstoffe. 5 g des Öles werden bei + 15° im 25fachen Vol. (137,4 ccm) Äther gelöst und mit dem $12\frac{1}{2}$fachen Vol. (68,7 ccm) 96-gewichtsprozentigem Alkohol unter langsamem Eintropfen aus Bürette und ständigem Schütteln versetzt. Nach 5stünd. Stehen bei 15° filtriert man durch ein Faltenfilter (Weißband 589), wäscht mit Alkoholäther (1 : 2) aus, bis nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren pechartiger Bestandteile in das Filtrat übergehen. Das ausgewaschene Asphaltpech, welches meistens noch Paraffin (bei Zylinderölen erdwachsartig) enthält, löst man in heißem Benzol; den eingedampften Rückstand kocht man in einer tarierten Glasschale unter eifrigem Rühren mit einem Glasstab so lange mit etwa je 30 ccm abs. Alkohol aus (C. Engler und E. Albrecht, Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 913; 1901), bis die Auszüge nach dem Erkalten keine Paraffinniederschläge mehr geben. Dann trocknet man den Rückstand bei 105° $\frac{1}{4}$ Stunde und wiegt nach dem Erkalten.

Statt des sehr häufigen und lästigen Auskochens mit Alkohol ist empfohlen worden, das mit Alkoholäther ölfrei gewaschene Filter in einer Soxhlethülse am Rückflußkühler mit Alkohol auszuziehen und dann den Rückstand in Benzol zu lösen. Der Vorschlag ist nachzuprüfen. Ein anderer Vorschlag (Lecoq, Chem.-Ztg. 32, Rep. 185; 1908) geht dahin, das Öl zunächst mit überhitztem Wasserdampf zu behandeln und dann im paraffinfreien Destillationsrückstand den Asphalt in der üblichen Weise nach Holde mit Alkohol in ätherischer Lösung zu fällen.

3. In Amylalkohol unlöslicher Asphalt. Nach D.R.P. 124 980 von Daeschner dient Amylalkohol zur Entfernung von Asphalt aus asphaltreichen Residuen. Man kann z. B. 18 Proz. Asphalt, der aber bedeutend weicher ist als der nach 1. und 2. gefällte, aus Wietzer Re-

siduum mit Amylalkohol ausfällen. Gewiß wird es auch möglich sein, diese Reaktion analytisch zu verwerten, indessen ist auf die Schwierigkeit der Auflösung von Zylinderölen in Amylalkohol hinzuweisen. Zur allgemeineren analytischen Verwendung bedarf das Verfahren daher noch genaueren Studiums.

4. In Essigester unlöslicher Asphalt wird nach Koettnitz (D.R.P. 191 839) durch Behandlung des Rohöls mit dem ein- bis zweifachen Gewicht Essigester für technische Zwecke glatt und schnell entfernt, wobei tiefgreifende Zersetzungen bei der Reinigung der Öle vermieden werden. In die analytische Praxis ist diese Methode noch nicht aufgenommen.

VIII. Paraffingehalt

wird für zollamtliche Zwecke nach einer Methode bestimmt, die zuerst von Grotowsky angegeben, von Engler und Böhm zur Bestimmung von Paraffin in Vaselin benutzt und schließlich von Holde in die jetzige allgemein anwendbare quantitative Form gebracht wurde. Das Prinzip der Methode ist die Fällbarkeit von Paraffin durch Alkohol in ätherischer Lösung.

1. Von 100 g Rohpetroleum werden in tubulierter Glasretorte alle bis 300° (Thermometer im Dampf) übergehenden Teile rasch abdestilliert. Man legt eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) vor, treibt sämtliche Öle bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt durch Wiederwägung der Vorlage das Gesamtgewicht des überdestillierten schweren Öles. Alsdann wird in diesem der Paraffingehalt in nachstehend beschriebener Weise bestimmt. (Aus dem Paraffingehalte des Schweröldestillats wird durch Umrechnung der Paraffingehalt in 100 g des zur Untersuchung verwendeten Rohpetroleums erhalten.)

Man löst 5—10 g der Substanz bei Zimmerwärme in einem Gemisch von 1 Tl. abs. Alkohol und 1 Tl. Äthyläther bis zur klaren Lösung auf, fügt alsdann unter beständiger Abkühlung bis auf — 20° gerade so viel des Gemisches von Alkohol und Äther zu, bis eben alle öligen Teile bei — 20° gelöst und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Bei stark paraffinhaltigen Ölen empfiehlt es sich, zunächst (eventuell unter Erwärmen) in Äther zu lösen und dann den gleichen Raumteil Alkohol zuzusetzen. Das abgeschiedene Paraffin wird nunmehr auf einem durch Kältemischung von Viehsalz und Eis (— 21°) gekühlten Trichter (siehe Fig. 80)[1]) von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter Absaugen getrennt, von etwa noch anhaftendem Öl durch Waschen mit entsprechend stark gekühltem Alkoholäther befreit und dann mit heißem Benzin oder Benzol in eine tarierte Glasschale gespült. Ergibt sich nach

[1]) Eine zum Filtrieren in der Kälte scheinbar geeignete Vorrichtung haben Eisenstein und Ziffer (Chem.-Ztg. 33, 1330; 1909) konstruiert; Lieferant: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin.

vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade und darauf folgendem Abkühlen der Schale, daß das Paraffin von harter Beschaffenheit ist, so wird es im Trockenschrank $^1/_4$ Stunde bei 105° erhitzt und nach Abkühlung im Exsikkator gewogen. Handelt es sich aber um weicheres, unter 45° schmelzendes Paraffin, so wird dieses zweckmäßig bei etwa 50° im Vakuumexsikkator einige Stunden getrocknet, bevor es gewogen wird.

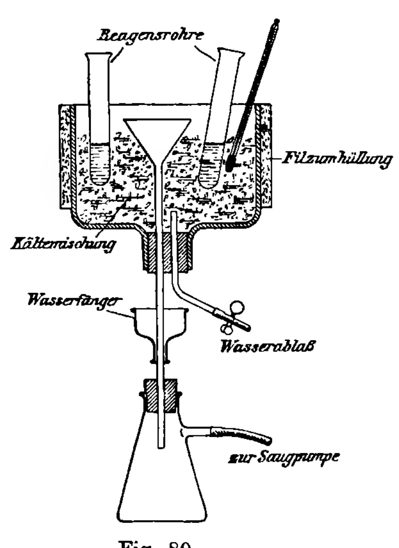


Fig. 80.

Auf sorgfältige Auswaschung des gefällten Paraffins bis eben zu dem Punkte, wo etwa 5 ccm des Filtrats nach dem Verdampfen des Alkoholäthers keinen oder einen bei Zimmerwärme festen Rückstand geben, ist zu achten.

Zu langes Auswaschen ist wegen der immerhin noch merklichen Löslichkeit des Paraffins im Fällungsgemisch zu vermeiden. Zuweilen ist das Paraffin durch mitgefallene harzartige Stoffe stark braun gefärbt. In diesem Falle wird durch wiederholtes Auskochen mit absol. Alkohol und Dekantieren von dem größtenteils ungelöst bleibenden Harz getrennt. Genügt dies Verfahren nicht, so muß man mit einigen Proz. konz. Schwefelsäure raffinieren.

Sind feste Paraffinmassen zu prüfen, so wägt man 0,5—1,0 g ab und löst in 10—20 ccm Alkoholäther (siehe a. S. 539).

Zu den gefundenen Paraffinmengen addiert man in Rücksicht auf eine gewisse geringe Löslichkeit des Paraffins im Alkoholäther 0,2 Proz. bei völlig flüssigen Ölen, 0,4 Proz. bei solchen Ölen, die schon bei + 15° Abscheidungen zeigen, und 1 Proz. bei festen Massen.

Das Verfahren zeigt die im Destillat wirklich vorhandenen Paraffingehalte bei Berücksichtigung vorstehend angeführter Kautelen nur insoweit an, als härtere zur Kerzenfabrikation geeignete Paraffine in Frage kommen. Weichere, erheblich unter 50° schmelzende Paraffine werden nicht völlig ausgefällt, sondern bleiben bei — 20° in nicht unerheblichen Mengen in alkoholisch-ätherischer Lösung; sie können aber durch nochmaliges Auflösen des eingedampften Filtrats in wenig Alkoholäther (2 : 1) zum größten Teil bei — 20° bis — 21° ausgefällt werden. Bei der Destillation des Rohöls, wie sie übrigens nur für dunkle Öle nach obiger Vorschrift nötig ist, wird auch ein geringer Teil (bei 5 Proz. Paraffin können dies z. B. 0,5 Proz. sein) zersetzt und im Destillat nicht wiedergefunden. Diese Fehlerquelle macht sich um so mehr bemerkbar, je höher der Paraffingehalt des Rohöls ist.

Da die bisher beschriebene Methode zur Paraffinbestimmung in jedem Falle anwendbar ist, sollen andere für spezielle Zwecke ausgearbeitete, nicht allgemein anwendbare Verfahren nur kurz erwähnt werden.

2. Pawlewski und Filemonowicz (Ber. 21, 2973; 1888) schütteln 5—20 ccm Öl mit 100—200 ccm Eisessig, filtrieren das ausgeschiedene Paraffin ab und waschen es 2- bis 3 mal mit Eisessig, dann ebenso oft mit Alkohol von 75° Tr., trocknen den Niederschlag und wägen. Die Methode gibt aber weder für Braunkohlenteerparaffine noch für Erdöl brauchbare Werte, da die Weichparaffine in Eisessig nicht unlöslich sind, und schwere Mineralöle sich durch Eisessig nicht vom Paraffin quantitativ trennen lassen.

3. Zaloziecki (Dingl. Polyt. Journ. 267, 274; 1888; Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 192; 1888) löst 10—20 ccm des paraffinhaltigen Öles im 5 fachen Volumen Amylalkohol und fällt mit der gleichen Menge Äthylalkohol von 75° Tr. bei einer + 4° nicht übersteigenden Temperatur. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird durch ein kaltes Filter abfiltriert und mit einer gekühlten Mischung von 2 Tl. Amylalkohol und 1 Tl. Alkohol von 70° Tr. nachgewaschen. Das Paraffin wird in Äther gelöst, und nach Verjagen des letzteren bei 125° bis zum völligen Verschwinden des Amylalkohols getrocknet. Dies Verfahren kann dazu dienen, Paraffin neben Fettsäuren, Neutralfetten, Harzen und Harzölen, nicht aber neben Wachs, das ebenfalls durch Äthylalkohol in amylalkoholischer Lösung gefällt wird, zu bestimmen. Späterhin wurden von Shukoff und Pantuchoff (russische „Zeitschrift für Fettstoffe", 1900) einige Verbesserungen der Zalozieckischen Methode vorgeschlagen, z. B. soll zum Fällen der Amylalkohollösung 90 grädiger Äthylalkohol verwendet und alle Operationen bei 0° vorgenommen werden. Für Mineralschmieröle, besonders für zähflüssige Produkte, ist das Verfahren nicht geeignet, weil das Paraffin kaum ölfrei zu erhalten ist. Dagegen hat es sich bei tunlichster Vermeidung der angedeuteten Fehler bei Braunkohlenteerprodukten mehrfach bewährt. Die Trocknung des Paraffins bei 125° würde leicht, besonders bei weicheren Paraffinen, erhebliche Fehler verursachen und ist daher durch Trocknung bei niederer Temperatur zu ersetzen.

4. Da Braunkohlenteer nach seinem wertvollsten Bestandteil, dem Paraffin, bewertet wird, hat Höland (Chem.-Ztg. 17, 1474; 1893) ein Verfahren zur Bestimmung von Paraffin in Braunkohlenteerprodukten ausgearbeitet, das jedoch für andere Materialien nicht ausprobiert ist und für Erdölprodukte auch kaum anwendbar sein dürfte. Die Methode beruht darauf, daß die paraffinhaltigen Braunkohlenteeröle in absol. Alkohol löslich sind, und daß bei bestimmter Temperatur nur das Paraffin ausfällt.

5. Da die unter 1—4 beschriebenen Prüfungsverfahren etwas zeitraubend sind, so hat Charitschkoff für den Großbetrieb, z. B. um aus einem großen Transport die Wagen mit Paraffinnaphtha schnell von denen mit Naphthennaphtha zu unterscheiden, eine schnelle, mehr qualitative Prüfung vorgeschlagen (Chem. Rev. 17, 12; 1910). Man destilliert

aus einer Retorte von etwa 20 ccm rasch alle bis 270° siedenden Anteile ab, kühlt den Rückstand mit Wasser, löst in Benzin und raffiniert mit Schwefelsäure. Nach abermaliger Verdünnung wird in einer Kältemischung von — 5° bis — 10° zentrifugiert und das abgeschiedene Paraffin im graduierten Rohr annähernd volumetrisch bestimmt.

IX. Spezifische Wärme.

Die Kenntnis der spezifischen Wärme der Rohöle ist für viele Fragen der Technik von Wichtigkeit. So spielt sie z. B. eine große Rolle bei der Benützung des Abdampfes zum Vorwärmen der Öle vor der Destillation. Oder soll vor der Versendung das Wasser aus einem Rohöl entfernt werden, so wird die Trennung von Öl und Wasser durch Erwärmung mittels indirekten Dampfs auf 40° beschleunigt; die Größe der Heizflächen ist aus der spez. Wärme und der Menge des Öles sowie dem Wärmeübertragungskoeffizienten des Heizkörpermetalls zu berechnen. Ebenso spielt die spez. Wärme eine Rolle, wenn es gilt, für die Paraffingewinnung die Größe der Kühlmaschinen festzulegen. Freilich arbeitet die Praxis hier viel mit den durch lange Erfahrung ermittelten Größenverhältnissen.

Zur Bestimmung der spez. Wärme sind vor allem 2 Methoden im Gebrauch. Graefe (Petrol. 2, 521; 1907) verbrennt in einer Hempelschen Kalorimeterbombe eine bestimmte Menge (0,41—0,43 g) eines Körpers von bekannter Verbrennungswärme, z. B. reine Cellulose (Absorptionsblöcke von Schleicher und Schüll, 1 kg = 4175 Cal.), und nimmt die Verbrennung in einem Kalorimeter vor, welches als Badflüssigkeit das zu untersuchende Öl enthält. Aus der Menge der angewandten Cellulose (a), der Menge des Öles (b), dem Wasserwert des Kalorimeters (W) und der beobachteten Temperatursteigerung (T) läßt sich dann nach bekannten Gesetzen die spez. Wärme c berechnen:

$$a \,.\, 4175 = W \,.\, T + b\,c\,T.$$

Nach diesem Verfahren bestimmte Graefe die spez. Wärme verschiedener Öle zu 0,4—0,5.

Eine andere Methode (Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik 1905, 202) beruht darauf, daß man durch ein Nickelinband (Fig. 81 auf folgender Seite) vom Widerstand r, das sich in dem zu untersuchenden Öl (m) befindet, einen elektrischen Strom von bekannter Intensität (i) eine bestimmte Zeit (z) lang hindurchschickt und die Temperaturerhöhung (t) des Kalorimeters (Wasserwert w) mißt. Die Berechnung der spez. Wärme erfolgt mit Hilfe des Jouleschen Gesetzes:

$$(m \,.\, c + w)\, t = 0{,}239\, i^2\, r\, z\,.$$

Die auf diesem Wege von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ermittelten Werte stimmen gut mit den Graefeschen überein.

Je wasserstoffreicher ein Öl ist, um so höher, je kohlenstoff- und sauerstoffreicher es ist, um so niedriger ist seine spez. Wärme. In sehr

guter Übereinstimmung mit dem Versuch kann man die spez. Wärme der Öle aus ihrer Elementarzusammensetzung gemäß der Koppschen Regel berechnen, welche besagt, daß die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen ist. Dabei ist es nicht einmal erforderlich, die

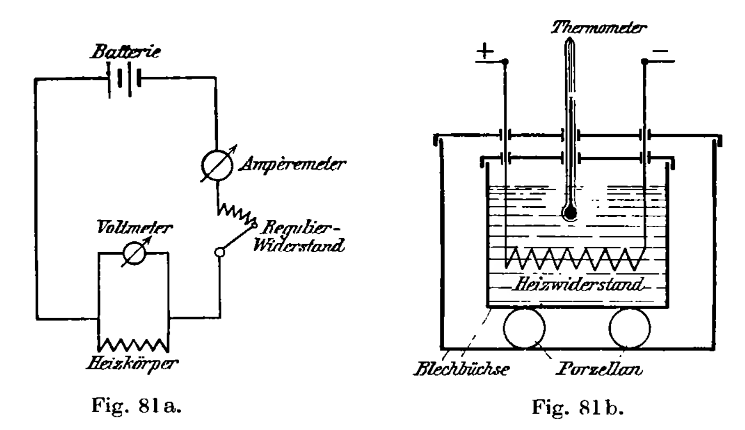


Fig. 81a. Fig. 81b.

Größe des Moleküls selbst zu kennen, man braucht nur die Prozentzahlen für C, H und O durch die Atomgewichte zu dividieren und diese Quotienten mit den Atomwärmen (C = 1,8, H = 2,3 und O = 4,0) zu multiplizieren. Die Summe aller dieser Produkte ist der 100fache Betrag der spez. Wärme.

X. Verdampfungswärme von Erdölfraktionen.

Die Bestimmung dieser Konstante wird bei der Einrichtung des Destillationsbetriebes für Feststellung der Heizanlagen, der Kühlergrößen und der Kühlwassermengen nötig, wenn nicht, wie es meistens der Fall ist, erfahrungsgemäß gearbeitet wird.

Unter Verdampfungswärme versteht man diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Flüssigkeit von der Temperatur des Siedepunktes in 1 kg Dampf von der gleichen Temperatur zu verwandeln. „Totale Verdampfungswärme“ bedeutet die Wärmemenge, die man 1 kg Flüssigkeit von Zimmerwärme zuführen muß, um sie in Dampf von der Siedetemperatur zu verwandeln.

Zur Bestimmung dient der Apparat von v. Syniewski (Zeitschr. f. angew. Chemie 11, 621; 1898), dessen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verbesserte Form Fig. 82 zeigt.

Die im Kolben *A* entwickelten Dämpfe gelangen durch *a b* nach dem doppelwandigen Raum *c* und von dort unter dem Glockenstopfen *z* hinweg nach dem Kalorimeter *B* bzw. der in das Wasser des Kalorimeters eingetauchten Glas- oder Metallrohrschlange, in welcher sie verdichtet werden. Das Rohr *b* ist in dem weiteren Rohr *a* so angebracht, daß es fast auf der ganzen Strecke von den heißen Dämpfen der Flüssig-

keit umspült ist, wodurch vorzeitige Kondensation vermieden wird. Das schräg abgeschliffene Ende des Rohres b liegt an der Wandung des Gefäßes c an, um Tropfenbildung und dadurch bedingtes Überspritzen bereits verdichteter Flüssigkeit in das Kondensationsgefäß zu vermeiden. Vor Eintritt der Dämpfe in das Kalorimeter hält man dieses durch Stopfen z so lange geschlossen, bis alle Teile des Apparates gut vorgewärmt sind. Die verdichteten Dämpfe fließen durch Rohr d ab. Sobald durch c nur noch unverdichtete Dämpfe streichen, läßt man sie unter Lüftung von z in das Schlangenrohr e des Kalorimeters treten, wo sie

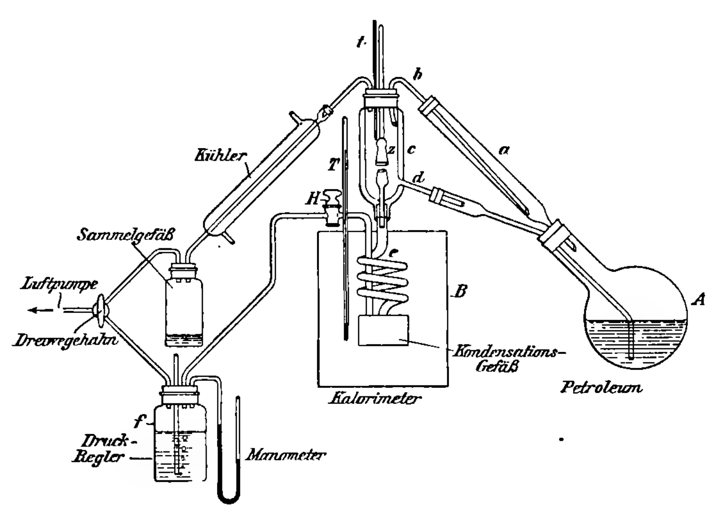


Fig. 82.

ihre Wärme an etwa 1200 g Wasser abgeben. Die Temperaturen des Wassers und der Dämpfe werden durch die Thermometer T und t gemessen. Um eine genügende Menge der Dämpfe durch den Kühler oder das Kondensationsgefäß zu leiten, wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein Unterdruck von wenigen mm Quecksilber hergestellt, und zwar kann die Pumpe vermittels eines Dreiwegehahnes mit dem Kühler oder dem Kondensationsgefäß verbunden werden. Zur Regelung des Druckes bei ungleichem Arbeiten der Pumpe dient eine mit Wasser gefüllte Flasche, in die ein beiderseits offenes Glasrohr verschiebbar eintaucht. Man regelt zunächst bei geschlossenem Hahn H die Geschwindigkeit des Saugens so, daß aus dem Glasrohr in der Wasserflasche im langsamen Tempo Luftblasen aufsteigen, verbindet dann die Pumpe mit dem Kühler und bei der gewünschten Höhe der Temperatur in c mit dem Kondensationsgefäß, öffnet H und unmittelbar darauf den Stopfen z. Man läßt die Dämpfe aus A so lange in das Kalorimeter übergehen, bis die Temperatur in c um 20° steigt, so daß man also die in Zwischenstrecken von 20° übergehenden Fraktionen prüft. Dann wird das Luftsaugen unterbrochen, der Zutritt zum Kalorimeter mittels z verschlossen, die Temperaturerhöhung

am Thermometer T festgestellt, der ganze Destillationsapparat vom Kalorimeter entfernt und die Menge der überdestillierten Fraktion durch Wägung des Schlangenrohres ermittelt. Man gibt in den Destillationskolben zu Anfang des Versuches etwa ½ L. der zu prüfenden Fraktion; die überdestillierten Fraktionen werden nach erfolgter Wägung und Messung der Temperatur des Kalorimeters für die Bestimmung der spezifischen Wärme reserviert.

Die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in dieser Weise ermittelten totalen Verdampfungswärmen lagen bei verschiedenen Rohölen und deren Verarbeitungsprodukten zwischen 130 und 190 Cal.

Graefe bestimmt die Verdampfungswärmen in der Weise, daß er Mineralöldampf durch eine Art Liebigkühler sendet und nach Einstellung des Beharrungszustandes ähnlich wie beim Junkersschen Kalorimeter Menge und Temperaturzunahme des durchfließenden Wassers mißt. Der Ausstrahlungskoeffizient der Apparatur wird in einem Vorversuch durch Destillation eines Mediums von bekannter Verdampfungswärme bestimmt. Die so festgestellten Verdampfungswärmen verschiedener Braunkohlenteeröle betrugen 120—200 Cal.

Nach Graefe (Petrol. 5, 569; 1910) gelingt es auch, die Verdampfungswärme rechnerisch aus dem Molekulargewicht und den Siedegrenzen zu ermitteln. Trouton hatte für chemisch einheitliche Körper festgestellt, daß bei äquimolekularen Mengen der Quotient aus Verdampfungswärme und abs. Siedetemperatur eine Konstante ist, und zwar etwa = 20. Obwohl nun die Mineralöle einerseits keine chemischen Individuen sind, andererseits auch keinen konstanten Siedepunkt besitzen, vermag man doch die Troutonsche Formel auf sie anzuwenden, wenn man für Molekulargewicht und Siedepunkt mittlere Größen bestimmt. Es ist dann die Verdampfungswärme:

$$W = \frac{20\,T}{M}.$$

Das mittlere Molekulargewicht eines Öles wird in der Weise ermittelt, daß man in einer gewogenen Menge (s) technischer Stearinsäure, deren Gefrierpunktskonstante k durch einen Vorversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht festgestellt wurde, eine bestimmte Menge (o) Öl auflöst und die Gefrierpunktserniedrigung t mißt; dann ist

$$M = \frac{o \cdot 100 \cdot k}{s \cdot t}.$$

So ergaben sich folgende mittlere Molekulargewichte:

Tab. 4.

Braunkohlenteeröle	Spez. Gew.	Mol.-Gew.
Leichtrohöl	0,883	113
Schwerrohöl	0,905	158
Gasöl	0,890	158
Leichtes Paraffinöl . . .	0,920	190

Zu ähnlichen Resultaten wie Graefe kommt auch Charitschkoff (Physikalische Untersuchung des Erdöls), der nach der Hofmannschen Dampfdichtemethode (unter gleichzeitigem Integrieren) die Molekulargewichte berechnete.

Zur Bestimmung des mittleren Siedepunktes wird das Öl im Englerapparat kontinuierlich destilliert und die Siedegrenzen von 10 zu 10 Proz. festgestellt. Das arithmetische Mittel dieser Temperaturen ergibt den mittleren Siedepunkt. Bei einem Leichtrohöl erhielt Graefe folgende Zahlen:

Destillat	Siedebeginn		10%	20%	30%	40%
Temperatur . .	124		173	184	192	201
Destillat	50%	60%	70%	80%	90%	98%
Temperatur . .	210	221	234	255	285	300

Daraus folgt: mittlerer Siedepunkt = 216^0 C $\doteq$ 489^0 abs. T.

Unter Benutzung der Troutonschen Formel berechnet sich die Verdampfungswärme

$$W = \frac{20\,T}{M} = \frac{20 \cdot 489}{113} = 86{,}5.$$

Zur Berechnung der totalen Verdampfungswärme kommt hierzu noch die Wärme, die zur Erwärmung des Öles von Zimmertemperatur (25^0) auf den mittleren Siedepunkt (216^0) erforderlich ist, was bei der spez. Wärme des Öles von 0,43 den Betrag 0,43 . (216—25) = 82 Cal. ausmacht; hiernach beträgt die totale Verdampfungswärme 86,5 + 82 = 168,5 Cal. Da bei diesem Öl die Erwärmung bis auf den Siedepunkt fast ebenso viel Wärme verbraucht wie die eigentliche Überführung in Dampfform (bei anderen Ölen ist dies Verhältnis noch ungünstiger), so geht hieraus unmittelbar die eminent praktische Bedeutung der Vorwärmung der Öle vor dem Destillationsvorgang hervor.

B. Benzin.

Unter „Benzin" oder „Naphtha" versteht man in der Erdölindustrie im allgemeinen die bis 150^0 siedenden Teile des Rohpetroleums. Vereinbarungen über die Bezeichnungen seitens der maßgebenden Stellen sind angebahnt. Das beim ersten Übertreiben der Benzinfraktionen des Rohpetroleums gewonnene „Rohbenzin" enthält noch erhebliche Mengen über 150^0 siedender Teile, von denen es durch Redestillation befreit werden muß. Rohbenzin sowie fertiges Benzin sollten daher im Laboratorium zwecks Feststellung ihres Wertes unter tunlichster Dephlegmation der Dämpfe fraktioniert destilliert werden, indessen ist für die Handelsverkehrsanalyse der einfache Apparat S. 480 vorzuschreiben. Die oben erwähnte, zu 150^0 festgesetzte obere Siedegrenze der Benzin- oder Naphthafraktion trifft für die sog. Lackbenzine, die bis zu etwa 230^0 sieden, nicht zu.

Es empfiehlt sich, die häufig ohne jede Einheitlichkeit benutzten Ausdrücke Petroleumäther, Ligroin, Gasolin usw. durch die einheitliche Bezeichnung „Benzin" unter Angabe der Siedegrenzen zu ersetzen, oder für die genannten Produkte einheitliche Siedegrenzen bei gleichzeitiger Angabe der Herkunft zu vereinbaren. Je nach der Verwendungsart des Benzins zu Gasolingas, zu Wasch- und Extraktionszwecken, zur Speisung von Grubenlampen, als Lack- und Motorenbenzin werden ganz verschiedene Anforderungen an das Produkt gestellt, meistens hinsichtlich des spez. Gewichtes und besonders der Siedegrenzen.

Ein großer Wert wird für alle Zwecke auf einen reinen, möglichst schwachen Geruch, besonders bei Benzinen für Automobile usw., und auf wasserhelle Farbe gelegt. Der unreine Geruch von ungenügend raffinierter Naphtha wird nach einigen Patenten durch geringe Zusätze von Terpentinöl oder Kienöl unter gleichzeitiger Behandlung mit Alkali verdeckt. Diese Zusätze geben sich nach S. 500 zu erkennen.

Das Handels- und Waschbenzin soll möglichst frei von über 100° siedenden und unangenehm riechenden Anteilen sein, da diese sich schwer aus den gereinigten Textilstoffen entfernen lassen. Für Extraktionsbenzin werden enge Siedegrenzen, möglichst nahe an 100° gefordert. Einerseits sollen zur Vermeidung von Verlusten nicht zu niedrig siedende Anteile vorhanden sein, andererseits dürfen auch keine hoch siedenden Bestandteile in dem Extraktionsgut zurückbleiben und dies verunreinigen. Die bei 100° liegenden Siedegrenzen bewirken, daß die extrahierten Ölsaaten bereits 100° warm sind, wenn mit dem Ausdämpfen begonnen wird; aus diesem Grunde kondensiert sich kein Wasser in dem Extraktionsgut und verhindert dadurch das Verkleistern der Stärke. Über die an Automobil- und Lackbenzin zu stellenden Anforderungen siehe S. 535 und 502. Die für die Lackfabrikation verwendeten Fraktionen sieden zwischen Benzin und Leuchtöl, so daß häufig Zweifel entstehen, ob sie überhaupt noch als „Benzin" zu bezeichnen sind. Unter 21° entflammende Produkte sind in bezug auf Feuersgefahr dem Benzin, über 21° entflammende dem Leuchtöl zuzurechnen. Inwieweit über 21° entflammende Mineralöle als Petroleum zu bezeichnen sind, ist von dem Ergebnis der Brennprobe abhängig zu machen.

I. Spezifisches Gewicht.

Das spez. Gewicht des Benzins ist mit Mohrscher Wage, amtlich geeichten Thermo-Aräometern für leichte Mineralöle, bei Vorliegen von nur kleineren Benzinmengen mit Pyknometer zu bestimmen (s. Schmieröle S. 582); es dient hauptsächlich als Identitätsprobe.

Bei Bestimmung des spez. Gew. sind zur Umrechnung der bei der jeweiligen Temperatur beobachteten Zahlen auf die bei Normaltemperatur (15°) geltenden folgende, z. T. von D. Mendelejeff festgestellte Gewichtskorrekturen in Anwendung zu bringen.

Tab. 5.

Für spez. Gew. von	Korr. pro 1° Wärme	
	für russische Öle	für pennsylvanische Öle
0,700—0,720	0,000 82	0,000 86
0,720—0,740	0,000 81	0,000 82
0,740—0,760	0,000 80	0,000 77
0,760—0,780	0,000 79	0,000 72
0,780—0,800	0,000 78	0,000 68

II. Einfache Verdampfungsprobe.

Das gewöhnliche, unter 100° siedende Benzin (spez. Gew. 0,70 bis 0,71) darf beim Verdunsten auf schwach erhitztem Wasserbade im Uhrglas keinen Rückstand hinterbleiben. Auf Papier darf beim Verdunsten keinen Fettfleck hinterbleiben. Geben beide vorstehende Proben ein negatives Ergebnis, so ist die Gegenwart von schweren Ölen ausgeschlossen.

III. Fraktionierte Destillation.

Bei den meisten Automobilen und anderen Motoren, welche durch Benzin betrieben werden, wird dieses vor Eintritt in den Explosionsraum in einer besonderen Kammer verdampft. Das hier, insbesondere aber bei Luxusautomobilen benutzte Benzin soll tunlichst gar keine, höchstens aber 5 Proz. über 100° siedende Anteile enthalten, da sonst, besonders bei Fahrten in starker Winterkälte, leicht Versager vorkommen. Daher ist die Destillationsprobe — übrigens auch für Extraktionsbenzine — eine wichtige Prüfung.

Die Vervollkommnung der Konstruktion der Automobilmotoren hat aber in den letzten Jahren dahin geführt, daß auch schwerere Benzine, besonders bei Lastautomobilen mit Erfolg benutzt werden.

a) Die handelsübliche Destillationsprobe.

100 ccm Benzin werden direkt aus dem Englerkolben in der auf S. 480 unter Rohöl angegebenen Destillationsweise destilliert und die Fraktionen von 10 zu 10° aufgefangen (siehe auch S. 502). Als Siedebeginn gilt der Punkt, bei dem der erste Flüssigkeitstropfen vom Kühlerende abfällt, und als Endpunkt der Destillation der Moment, in welchem der Boden des Kölbchens flüssigkeitsfrei ist.

Ist der Barometerstand nicht normal, so ist dies bei der Angabe der Siedegrenzen und der Destillatmengen zu berücksichtigen, worauf Ubbelohde (Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1155; 1906) und Kißling (Chem.-Ztg. 32, 695; 1908) hinweisen. Die Destillate werden nicht bei den vollen Zehnergraden abgelesen, sondern bei einer um so viel höheren oder tieferen Temperatur, als bei dem betreffenden Luftdruck der Siedepunkt des Wassers höher oder tiefer liegt als bei 760 mm Druck. Daß

diese Korrekturen für alle technischen und Handelszwecke völlig ausreichend sind, hat Kißling (loc. cit.) durch Destillation von Benzinen unter verschiedenem Luftdruck festgestellt. Diese Korrekturen sind zu berücksichtigen, sobald der herrschende Luftdruck um mehr als $\pm$ 5 mm vom normalen (760 mm) abweicht. Zweckmäßig erscheint für die Berücksichtigung des Luftdruckes bei der Destillationsanalyse ein neuerer Vorschlag, wonach Thermometer nach Fuß mit verschiebbarer Skala benutzt werden, deren 100-Punkt auf den jeweiligen Siedepunkt des Wassers eingestellt wird. Die Thermometer sind in $^1/_2$ Grade zu teilen, so daß $^1/_{20}$ Grade gut abgelesen werden können.

b) Fraktionierte Destillation für zollamtliche Zwecke.

Diese Untersuchung wird nach dem auf S. 481 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die zollamtliche Klassifizierung des Materials ist S. 482 beschrieben. Der Umstand, daß als Benzin noch ein Material zugelassen ist, welches bis 10 Proz. über 150° siedende Teile enthält, beweist, daß auch Rohbenzin als „Benzin" behandelt wird.

IV. Entflammbarkeit.

Der Flammpunkt von Benzin wird im Abelschen Petroleumprober bestimmt, jedoch sind gegenüber der Flammpunktsbestimmung von Leuchtöl (siehe S. 513) einige Änderungen zu treffen, da Benzin, abgesehen von einigen sehr hoch siedenden Fraktionen, bereits weit unter 0° zu entflammen beginnt.

Das mit Deckel versehene Gefäß *a* des Abelschen Petroleumprobers (Fig. 83) wird in den zylindrischen, mit Alkohol gefüllten, etwa 60 mm hohen und 90 mm weiten Blechtopf *b* gestellt, dieser wird in einem 70 mm hohen und 160 mm weiten, gleichfalls mit Alkohol gefüllten, emaillierten und mit Filz umwickelten Eisentopf *c* abgekühlt. Das zu prüfende Benzin wird im Abelschen Prober bis zur Füllmarke aufgefüllt, worauf durch Einfüllen von fester Kohlensäure in die Gefäße *b* und *c* eine nach Bedarf mehr oder weniger starke Abkühlung des Benzins (bis zu — 60°) herbeigeführt wird. Der ganze Apparat wird zur Vermeidung von Erwärmung mit Handtüchern umwickelt.

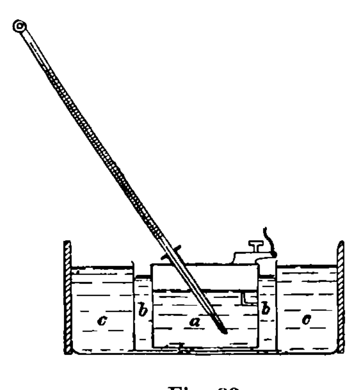


Fig. 83.

Die Zündvorrichtung wird erst kurz vor Beginn des Probens eingesetzt, um Einfrieren des Petroleums im Docht der Zündflamme und Verlöschen der letzteren während der Versuche zu verhüten. Auch der Federwerkmechanismus, welcher das Eintauchen des Zündflämmchens

bewirkt, funktioniert bei der starken Abkühlung nur mangelhaft und muß öfters durch Andrehen des auf dem Deckel sitzenden Aufzugsknopfs während des Versuchs unterstützt werden. Im übrigen wird auf Entflammbarkeit von ½° zu ½° in gleicher Weise wie bei der Petroleumprüfung geprobt. Hierzu wird das Gefäß *a* aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Handtuch umwickelt. So ist vermieden, daß die aus *c* fortwährend entweichende Kohlensäure die Zündflamme zum Verlöschen bringt. Die Prüfung beginnt bei — 50 oder — 60°.

Die Flammpunkte werden, sowohl was Barometerstand als heraus ragenden Alkoholfaden des Thermometers betrifft, unkorrigiert angegeben. Das gleiche gilt für die Brennpunkte, zu deren Bestimmung nach eingetretenem Entflammen des Benzins der Deckel des Petroleumprobers abgenommen wird. Nach schneller Wiedereinfügung eines an einem Stativ eingespannten Kältethermometers in das Benzin wird von ½° zu ½° ein Lötrohrflämmchen über die Oberfläche des Benzins geführt und derjenige Punkt als Brennpunkt aufgezeichnet, bei welchem bei Annäherung des Flämmchens ein fortdauerndes Brennen der Benzinoberfläche stattfindet.

Die Flamm- und Brennpunkte einiger Benzine verschiedener Siedegrenzen wurden wie folgt ermittelt (Holde, Mitteilungen **1899**, 70):

Siedepunkte des Benzins	50—60°	60—78°	70—88°	80—100°	80—115°	100—150°
Flammpunkt	unter —58°	—39°	—45°	—22°	—22°	+10°
Zündpunkt	—	—34°	—42°	—	—19°	+16°

Die Unterschiede zwischen Flamm- und Brennpunkt sind, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, bei Benzin wesentlich geringer als bei höher siedenden Erdölprodukten, z. B. den Schmierölen.

Zum Vergleich der Feuergefährlichkeit seien folgende Flammpunkte angegeben:

Absoluter Alkohol (768 mm)	+ 12°
94 gew.-proz. Alkohol	+ 18°
70 proz. Alkohol	+ 22°
50 proz. „	+ 26,5°
Benzol (710—713 mm)	— 8°
Terpentinöl	+ 30—32°

V. Explosionsgefahr.

Zum Betrieb von Gaskraftmaschinen werden absichtlich explosive Gasluftgemenge erzeugt, um durch die infolge der hohen Erhitzung der Verbrennungsprodukte auftretende Volumenvermehrung der Gase motorische Leistungen zu erzielen. Bei der Beurteilung derartiger Prozesse ist zu berücksichtigen, daß in Laienkreisen häufig die Begriffe „explosiv“ und „brennbar“ nicht scharf unterschieden werden. Explosiv sind brennbare Gase erst dann, wenn sie mit Sauerstoff, Luft oder anderen leicht oxydierenden Stoffen gemischt sind. Aber auch nicht jedes Gemenge eines brennbaren und eines oxydierenden Gases liefert ein

explosibles Gemisch, sondern die beiden Stoffe müssen in bestimmten Verhältnissen zugegen sein. Ist nämlich zuviel Luft zugegen, so wird dadurch das Gemisch am Entzündungsherd unter die Entzündungstemperatur abgekühlt, und aus diesem Grunde kann ein momentanes Fortschreiten der Explosionswelle durch den ganzen Gasraum hindurch nicht stattfinden. Dasselbe tritt ein, wenn im Verhältnis zum Sauerstoff zu viel brennbares Gas vorhanden ist; dieses wirkt dann gleichfalls als Verdünnungsmittel und kühlt dadurch das Gasgemenge unter die Entzündungstemperatur herab ab. Demnach gibt es nur einen vergleichsweise beschränkten Explosionsbereich, dessen untere Grenze durch Luftüberschuß und Gasmangel. dessen obere Grenze durch Überschuß an brennbarem Gas und Luftmangel bedingt wird. Den Explosionsbereich hat nun Bunte (Journ. f. Gasbel. 44, 835; 1901) für verschiedene Gasluftmischungen (Tab. 6) in einer Gasbürette von 19 mm Weite festgestellt, bei der das Gasgemenge über Wasser durch einen starken elektrischen Funken entzündet wurde.

Tab. 6.

Art des Gases	Prozentgehalt der Mischung an brennbarem Gas		
	keine Explosion	Explosionsbereich	keine Explosion
1. Kohlenoxyd	16,4	16,6—74,8	75,1
2. Wassergas	12,3	12,5—66,6	66,9
3. Wasserstoff	9,4	9,5—66,3	66,5
4. Acetylen	3,2	3,5—55,2	52,4
5. Leuchtgas	7,8	8,0—19,0	19,2
6. Äthylen	4,0	4,2—14,5	14,7
7. Alkohol	3,9	4,0—13,6	13,7
8. Methan	6,0	6,2—12,7	12,9
9. Äther	2,6	2,9— 7,5	7,9
10. Benzol	2,6	2,7— 6,3	6,7
11. Pentan	2,3	2,5— 4,8	5,0
12. Benzin	2,3	2,5— 4,8	5,0

Diese Versuche wurden, um vergleichbare Werte zu erhalten, stets unter denselben Bedingungen ausgeführt, da die Grenzen des Explosionsbereiches nicht nur von der Natur des Gases abhängig sind, sondern auch mit der Weite der benutzten Gefäße, der Art der Zündung, dem Druck und der Temperatur variieren. Welchen Einfluß z. B. der letzte Faktor ausübt, wurde beim Kohlenoxyd festgestellt. Während nämlich die untere Explosionsgrenze für dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur 16 Proz. beträgt, sinkt sie bei 400° auf 14,2 Proz. und bei 600° sogar auf 7,4 Proz.

Wie aus der Tab. 6 hervorgeht, ist der Explosionsbereich des Benzins nur ein geringer, da bereits bei 5 Proz. Benzindampf in der Luft keine Explosion mehr stattfindet. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß andererseits wieder bereits ganz geringe Benzinmengen genügen, um eine Explosion hervorzurufen.

Statt der Bunteschen Apparatur zur Bestimmung der Explosivität kann man mit Vorteil auch folgende Arbeitsweise anwenden: Man läßt in einem Gasometer in einem gemessenen Luftvolumen eine bestimmte Menge Benzin verdampfen und saugt dieses Gemisch in eine mit Quecksilber gefüllte Hempelsche Explosionspipette durch Senkung der Niveaukugel über. Zwischen den im Hals eingeschmolzenen Platindrähten läßt man einen von einem Induktionsapparat erzeugten Funken überspringen und beobachtet dabei, ob das Gasgemisch explodiert.

Während man sich bei Heizvorrichtungen meistens jenseits der oberen Grenze des Explosionsbereiches halten muß, ist es für den Gasmotorenbetrieb erforderlich, das Explosionsgemisch an der unteren Explosionsgrenze zu halten, um mit möglichst geringer Gasmenge eine möglichst große motorische Leistung zu erzielen. Die durch gasreichere Mischungen hervorgerufenen heftigen Explosionen können von den beweglichen Teilen der Maschine viel weniger vollständig ausgenützt werden als die langsamer, gewissermaßen mit Expansion verpuffenden gasärmeren Mischungen.

VI. Verbrennungswärme von Benzin.

Seit der Benutzung des Benzins zum Betriebe von Explosionsmotoren, besonders in der Automobilindustrie (siehe auch S. 535) ist die Bestimmung der Verbrennungswärme von Bedeutung, da ein Öl um so brauchbarer für diesen Zweck ist, je höher sein kalorimetrischer Effekt ist. Die Bestimmung geschieht in der Weise, daß man in eine kalorimetrische Bombe von Berthelot, Mahler, Kröker, die sich in einem Wasserkalorimeter befindet, eine bestimmte Menge Öl und verdichteten reinen Sauerstoff einfüllt und auf elektrischem Wege zur Zündung bringt. Die bei der Verbrennung frei werdende Wärme wird durch die Temperaturerhöhung des Kalorimeters gemessen. Nähere Beschreibung findet sich bei Rakusin, Untersuchung des Erdöls, S. 81 ff.

Die Verbrennungswärmen von Benzin und Leuchtöl finden sich in folgender Tabelle 7, in der zum Vergleich auch diejenigen einiger anderer Brennstoffe angegeben sind.

Tab. 7.

Heizmittel	Verbrennungswärme
Benzin.	11160—11225
Petroleum	11000—11100
Benzol	10038
Motorenspiritus	5940
Anthracit	8000
Steinkohle	7000—7500
Braunkohle, lufttrocken . .	4500—5000

VII. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

a) Qualitativ nach Holde. Eine kleine Messerspitze fein zerstoßenen, von anorganischen Stoffen freien Asphalts, welcher durch längeres Auswaschen mit Petroleumbenzin vom spez. Gew. 0,70—0,71 von seinen leicht löslichen Teilen befreit ist, wird auf einem kleinen Filter mit dem zu prüfenden Benzin übergossen. Ist das ablaufende, in einem Reagenzglas aufgefangene Benzin farblos, so kann es als frei von erheblichen Benzolzusätzen usw. angesehen werden; läuft es gelb oder braun gefärbt durch, so ist die Anwesenheit von Benzol oder Toluol anzunehmen. Die Probe beruht auf dem Lösungsvermögen des Benzols für Asphalt und gestattet, 5—10 Proz. Benzol im Petroleumbenzin nachzuweisen.

b) Quantitativer Nachweis (Krämer und Böttcher, Gewerbefleiß, 1887). Das allerdings noch der Ausbildung bedürftige Verfahren gründet sich auf die Absorption der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Äthylene[1]) durch Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 bei 15°, bereitet durch Mischung von 80 Vol. konz. und 20 Vol. rauch. Säure.

Der benutzte Apparat besteht aus einem etwa 75 ccm fassenden starkwandigen Kölbchen, dessen etwa 50 cm langer Hals in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist. Je 25 ccm Benzin (oder Petroleum) und Säure werden im Kölbchen ¼ Stunde lang kräftig durchgeschüttelt. Nach Verlauf von 30 Min. füllt man mit konz. Schwefelsäure so weit auf, daß die obere Ölschicht in die Röhre gedrängt wird, und liest dann nach einer Stunde so oft ab, bis keine Zunahme der indifferenten Kohlenwasserstoffe mehr stattfindet. Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und jetzigen Volumen erhält man durch einfache Rechnung die Volumenprozentzahlen der absorbierten Kohlenwasserstoffe. Bei einem Gehalt von über 13 Proz. an schweren Kohlenwasserstoffen wird das Verfahren aber ungenau.

Will man die vorhandenen aromatischen Verbindungen näher charakterisieren, so werden sie statt mit konz. Schwefelsäure durch rauchende Salpetersäure absorbiert (siehe S. 505) und nach Eingießen in Wasser die ausgefällten Nitrokörper ausgeäthert.

VIII. Nachweis von Terpentinöl und Kienöl.

Läßt man in reines Petroleumbenzin (oder auch solches, das Benzol und dessen Homologe enthält) im Reagenzglas Bromdampf fließen, oder schüttelt man die Öle mit Bromwasser, so färbt sich beim Schütteln des Benzins dieses sofort rotgelb, während Terpentinöl oder Kienöl wegen ihres Gehaltes an ungesättigten Terpenen sofort das Brom, ohne gefärbt zu werden, absorbieren. Diese Reaktion läßt sich nach den Er-

[1]) Letztere sind im Petroleumbenzin nur in untergeordneten Mengen vorhanden.

fahrungen des Ref. leicht zum Nachweis der genannten Terpenöle in Benzin verwenden.

Auch durch Zugabe eines Tropfens Waller - Hüblscher Jodlösung zu einigen ccm des Probeöles lassen sich nach Versuchen des Ref. Terpentinöl, Kienöl usw. auch in kleinen Mengen nachweisen. Reines Benzin wird durch die Jodlösung rosa gefärbt, und die Färbung bleibt mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde unvermindert stark, während sie bei Zusatz von Terpentinöl oder Kienöl bald verschwindet oder wesentlich schwächer wird. Nach 5 Min. langem Schütteln ist sie bei Gegenwart der letztgenannten Öle ganz verschwunden.

Quantitativ wird Terpentinöl durch Bestimmung der Bromzahl ermittelt. Die Bromzahl gibt an, wieviel g Brom von 1 ccm Öl bei etwa 20^0 aufgenommen werden. Die Bestimmung geschieht in folgender Weise: 10 ccm Rohbenzin werden in einer Mischung von 50 ccm abs. Alkohol und 5 ccm 25 proz. Salzsäure gelöst. Hierzu läßt man aus einer Bürette so viel einer Lösung von 13,926 g trockenem bromsauren Kali und 49,633 g Bromkalium in 1 L. Wasser hinzutropfen, bis die Lösung mindestens eine Minute lang schwach gelb gefärbt bleibt, oder bis bei der Tüpfelprobe Jodzinkstärkepapier blau gefärbt wird.

Terpentinöl siedet zwischen 155 und 162^0 zu 75—80 Proz. und gibt sich hierdurch, durch die Bromzahl 2,15—2,3 und spez. Gew. 0,865—0,875 in den entsprechenden Fraktionen zu erkennen. Benzin hat Bromzahl 0, spez. Gew. höchstens 0,750.

IX. Raffinationsgrad.

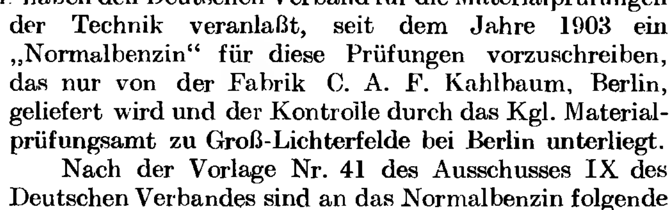
Rohbenzin kann schwach gelblich gefärbt sein, fertiges Benzin muß in 10 cm dicker Schicht absolut farblos sein und darf weder beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure diese färben, noch beim Kochen mit Wasser irgendwelche sauren Bestandteile oder sonstige Verunreinigungen an letzteres abgeben.

X. Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Die Benzinfraktionen sind in abs. Alkohol völlig löslich; mit verdünnterem Alkohol, z. B. 90 proz., mischt sich Benzin nicht mehr.

XI. Normalbenzin.

Das zur Bestimmung des Asphaltgehaltes dunkler Mineralöle verwendete Benzin fällt je nach seinen Siedegrenzen und seiner Herkunft (siehe S. 484) ganz verschiedene Mengen asphaltartiger Stoffe. Je niedriger der Siedepunkt liegt, und je weniger ungesättigte Verbindungen das Benzin enthält, um so mehr Asphalt wird abgeschieden. Unzuträglichkeiten, die aus diesem Grunde sich bei der Untersuchung desselben Öles auf benzinunlöslichen Asphalt an verschiedenen Prüfungs-



stellen ergaben, haben den Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik veranlaßt, seit dem Jahre 1903 ein „Normalbenzin“ für diese Prüfungen vorzuschreiben, das nur von der Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin, geliefert wird und der Kontrolle durch das Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde bei Berlin unterliegt.

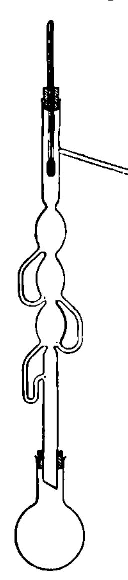


Fig. 84.

Nach der Vorlage Nr. 41 des Ausschusses IX des Deutschen Verbandes sind an das Normalbenzin folgende Anforderungen zu stellen:

Spez. Gewicht bei 15⁰ 0,695—0,705; äußerste Siedegrenzen 65—95), bestimmt durch ununterbrochene Destillation aus einem Kölbchen mit Aufsatz nach Le Bel - Henninger (Fig. 84). Das Benzin soll ferner frei von jeder Verunreinigung sein und darf höchstens 2 Proz. von Bestandteilen enthalten, die in einem Gemisch von 80 Tl. konz. und 20 Tl. rauchender Schwefelsäure löslich sind. Um absolute Gleichmäßigkeit des Normalbenzins zu gewährleisten, wird bei der Beglaubigung jeder neu hergestellten Lieferung das Asphaltausfällungsvermögen an einem asphaltreichen Wietzer Rohöl gegenüber demjenigen des bisher benutzten Normalbenzins festgestellt.

XII. Lackbenzine und Terpentinölersatzmittel.

Die hohen Preise für Terpentinöl sind die Veranlassung gewesen, daß einerseits eine ganze Reihe von Terpentinölersatzmitteln in den Handel gebracht wurde, andererseits eine Verbilligung durch Verschneiden mit minderwertigen Zusätzen versucht wurde. Die Kennzeichnung reiner Ersatzmittel wie Kienöl, Perchloräthylen, Sangajol, Dapentin bietet analytisch keine Schwierigkeit.

An Lackbenzine sind nach W. Witt (Farbenzeitung, Jahrg. 14, Nr. 47) folgende Anforderungen zu stellen:

1. Flammpunkt nicht unter 21^0.
2. Die Verdunstungsgeschwindigkeit muß sich der des Terpentinöles möglichst nähern.
3. Die oberste Siedegrenze darf nicht über 180^0 liegen.
4. Das spez. Gewicht darf bei 15^0 nicht weniger als 0,785 betragen.
5. Der Geruch muß mild sein.

Die Prüfung der Benzine nach diesen Gesichtspunkten erfolgt in der folgenden Weise:

Die Ermittelung des Flammpunktes wird auf dem Abelschen Petroleumprober vorgenommen. Zur Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit wird das Benzin in bestimmter Menge und ebenso reines Terpentinöl auf siedendem Wasserbad in einer Platinschale verdunstet, wobei das Terpentinöl einen festen, 1,5—2 Proz. betragenden

Rückstand hinterlassen darf. Erhält man bei beiden Versuchen für das Eintrocknen die gleichen Zeiten, so ist das Benzin, im Falle es keinen Rückstand hinterlassen hat, für die Lackfabrikation verwendbar. Ein anderes, bequem in der Kälte ausführbares Verfahren zur Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit besteht darin, daß man auf ein horizontal aufgehängtes Stück Filtrierpapier möglichst gleichgroße Tropfen von Terpentinöl und dem zu untersuchenden Benzin tropfen läßt und die Zeit beobachtet, nach welcher das Papier völlig fleckenrein erscheint. Je schneller das Benzin verdunstet, desto feuergefährlicher ist es; verdunstet es langsamer als Terpentinöl, so besitzt ein damit hergestellter Lack geringere Trockenfähigkeit als ein Terpentinöllack von sonst gleicher Zusammensetzung. — Die Bestimmung der Siedegrenzen und des spez. Gew. erfolgt nach den S. 480 und 581 angegebenen Verfahren; die Abwesenheit von Benzol wird in der S. 500 beschriebenen Weise festgestellt.

Demgegenüber betont Andés (Chem. Rev. **16**, 248; 1909), daß bei Benutzung von Benzin zu Lackzwecken das spez. Gewicht und der Geruch, sofern er nicht unangenehm ist, ziemlich belanglos sind. Von Wichtigkeit ist es, ein Produkt herzustellen, das nicht rapide, sondern bei gewöhnlicher und höherer Temperatur in angemessener Zeit ohne Hinterlassung eines Rückstandes verdunstet. Von größter Bedeutung ist ein möglichst hohes Lösungsvermögen bzw. Mischbarkeit mit Harzen und Ölen (für geschmolzene Kopale und deren Mischungen mit Leinöl und Holzöl). Diese Lösungen dürfen auch längere Zeit nach der Bereitung nicht durch Ausfallen von Harzanteilen getrübt werden.

Mehr Schwierigkeit als die Untersuchung reiner Lackbenzine bereitet in einzelnen Fällen die Erkennung der Ersatzmittel im Terpentinöl. Als derartige Zusatzmittel kommen in Frage: Benzin, Kienöl, Harzessenz, Benzol und seine Homologen, Tetrachlorkohlenstoff, regeneriertes Terpentinöl.

Benzinzusätze lassen sich bereits physikalisch nachweisen, da sie eine Erniedrigung des spez. Gewichts und des Brechungsexponenten bewirken.

Tab. 8.

Art des Öles	Spez. Gew.	Brechungsexponent
Terpentinöl	0,865—0,875	1,471—1,4735
Benzin (von 100—180°) .	0,73—0,80	1,419—1,450

So lassen sich aber nur grobe Benzinzusätze nachweisen, wie sie z. B. im Patentterpentin vorliegen, das zum größten Teil aus Schwerbenzin besteht, während häufig nur eine kleine Menge Terpentinöl zugesetzt wird, um den Geruch des Benzins zu verdecken. Zur Ermittelung geringerer Mengen Benzin wird nach Herzfeld (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1903, 456) das Produkt fraktioniert destilliert und von den einzelnen Fraktionen der Brechungsindex bestimmt. Bei reinen Terpentinölen weicht der Brechungsexponent der einzelnen Fraktionen

von einander und von demjenigen des ursprünglichen Öles wenig ab, während sich bei Benzinzusätzen größere Unterschiede finden. Utz (Chem. Rev. **12**, 71 und 99; 1905) erbringt den qualitativen Nachweis kleiner Mengen Benzin dadurch, daß er den Brechungsexponenten der in Schwefelsäure nicht absorbierbaren Bestandteile prüft; dieser liegt bei reinem Terpentinöl bei 1,492—1,499, während schon ein Zusatz von 10 Proz. Benzin ihn auf 1,454 herabdrückt.

Für den quantitativen Nachweis von Benzin in Terpentinölersatzmitteln sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen von Armstrong (Pharm. Journal, London, III, **13**, 584), Burton (Chem. Zentralblatt **1890**, I, 882), Allen (ebenda **1890**, II, 125), Herzfeld, jedoch sind alle diese Methoden wegen zu großer Ungenauigkeit verlassen worden. Am besten hat sich das von Marcusson (Mitteilungen **1908**, 157; Chem.-Ztg. **33**, 966, 978, 985; 1909; **34**, 285; 1910; Chem. Rev. **17**, 6; 1910) abgeänderte Burtonsche Verfahren bewährt, bei dem man auf 10 ccm Öl bei — 10° rauchende Salpetersäure einwirkten läßt. Terpentin- und Kienöle gehen bei dieser Behandlungsweise vollkommen in Lösung oder geben 1,5 Proz. nicht übersteigende Abscheidungen. Ein Mangel des Verfahrens in seiner ursprünglichen Form ist der Umstand, daß auch die aromatischen und olefinischen Bestandteile des Benzins in die Salpetersäure übergehen, so daß deswegen der Benzingehalt zu niedrig gefunden wird. So ergaben verschiedene Benzine nach Versuchen von Marcusson die in Tab. 9 zusammengestellten Mengen in Salpetersäure löslicher Stoffe.

Tab. 9.

Herkunft des Benzins	Siedegrenzen	Verlust bei der Behandlung mit rauch. Salpetersäure Proz.
Benzin aus pennsylvanischem Rohöl	100—150	10
- - Balachani-Rohöl	100—180	10
- - Schodnicka- (Galiz.) Rohöl	100—180	15
Galizisches Lackbenzin	100—180	20
- -	100—180	18
Benzin aus Borneo-Rohöl	150—180	40
Schweres Sumatra-Benzin	150—180	35
Leichtes - -	120—170	23

In Mischung mit Terpentinölen betragen diese Verluste etwa ebenso viel wie bei reinen Benzinen, wenn der Prozentgehalt der Mischung an Benzin nicht zu gering ist. Um die durch Absorption von Benzinanteilen durch die Salpetersäure bedingten Fehlerquellen zu berücksichtigen, ist es nötig, die in die Säure übergehenden Bestandteile des Benzins näher zu untersuchen. Aus der geringen Jodzahl der Benzine geht hervor, daß Olefine nur in ganz untergeordneter Menge zugegen sein können; die also in der Hauptsache vorhandenen aromatischen Stoffe werden durch Salpetersäure in wasserunlösliche Nitrokörper übergeführt.

Die Versuchsausführung zur Bestimmung des wahren Benzingehaltes von Terpentinöl-Benzinmischungen gestaltet sich demnach wie folgt:

In das Kölbchen der Fig. 85 füllt man 30 ccm rauchender Salpetersäure ein und kühlt in einer 15 proz. Kochsalzlösung auf — 10° ab; diese befindet sich in einem Blechtopf, der durch eine Eis-Viehsalzkältemischung entsprechend gekühlt wird. Man setzt dann den Tropftrichter ein, der bis zur Marke 10 ccm des zu untersuchenden Öles enthält, und läßt dies tropfenweise im Verlauf von ½ bis 1 Stunde (bei mehr oder minder großem Benzinzusatz) in die Säure unter Schütteln einlaufen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man noch ¼ Stunde lang in der Kältelösung stehen und fügt nach Entfernen des Tropftrichters so viel auf — 10° gekühlte konz. (nicht rauchende) Salpetersäure zu, bis die abgeschiedenen öligen Anteile in den graduierten Hals gedrängt werden, wo man ihr Volumen nach dem Anwärmen auf Zimmertemperatur direkt abliest; hierbei muß jedoch die Kugel *a* in dem Kältebad bleiben. Das gesamte Reaktionsgemisch wird dann in einen Scheidetrichter gebracht und die untere Säureschicht in 150 ccm Wasser gegossen; diese Lösung wird noch ¼ Stunde lang auf siedendem Wasserbad unter dem Abzug erwärmt und dann nach dem Abkühlen mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zuerst einige Male mit Wasser, dann mit Twitchellscher Kalilauge (50 g Kalihydrat, 500 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol) und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Der Äther wird mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und abdestilliert, der ölige Rückstand nur ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und gewogen. Um die gefundene Gewichtsmenge auf Volumen umzurechnen, wird ein mittleres spez. Gewicht von 1,15 zugrunde gelegt (es hat nämlich Nitrobenzol bei 15° das spez. Gew. 1,186, Nitrotoluol 1,168, flüssiges Nitroxylol 1,147, Nitrocymol 1,085). Das so gefundene Volumen der salpetersäurelöslichen Benzinanteile wird zu dem zuerst abgelesenen Volumen der salpetersäureunlöslichen Bestandteile addiert. Wie sich die Resultate unter Berücksichtigung dieser Versuchsausführung bei der Prüfung von Terpentinöl in Mischung mit galizischem und Sumatra-Benzin gestalten, ist in der umstehenden Tab. 10 zusammengestellt.

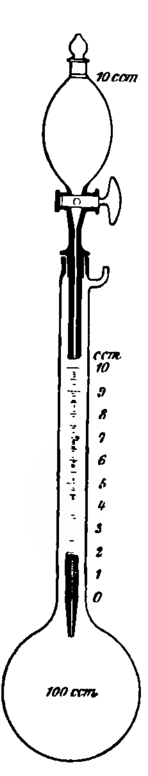


Fig. 85.

Die gefundenen Werte weichen also im Höchstfalle um 2,6 Proz. vom wahren Benzingehalt ab.

Auch über die Herkunft des verwendeten Benzins vermag das Marcussonsche Verfahren wertvolle Aufschlüsse zu geben. Beträgt bei den Siedegrenzen 100—180° das spez. Gewicht der salpetersäure-

Tab. 10.

Herkunft des verwendeten Benzins	Gehalt an Benzin Proz.	Salpetersäure-unlösliche Anteile Proz.	Aus der salpetersauren Lösung erhaltene von Säuren befreite Anteile g	ccm	Proz. bezogen auf Ausgangsmaterial	Gefundener Benzingehalt Proz.	Differenz gegenüber dem wahren Benzingehalt Proz.
Sumatra (schwer)	80	49	3,82	3,32	33,2	82,2	+ 2,2
- (leicht)	80	57,5	2,40	2,10	21,0	78,5	— 1,5
- (schwer)	60	33	2,80	2,44	24,4	57,4	— 2,6
Galizien	40	30	1,02	0,90	9	39,0	— 1,0
-	20	11	1,03	0,90	9	20,0	± 0
Sumatra (schwer)	10	4	0,79	0,70	7	11,0	+ 1,0

unlöslichen Anteile 0,72—0,73, so ist auf amerikanisches Benzin zu schließen, bei 0,74—0,75 auf galizisches oder rumänisches, bei 0,76 bis 0,77 auf indisches und 0,78 auf russisches. Ein zweites Kriterium ist die Menge der salpetersäurelöslichen Anteile; sie beträgt auf Gesamtbenzin berechnet (immer als Siedegrenzen 100—180° vorausgesetzt) bei amerikanischem und russischem Benzin 8—10 Proz., bei galizischem und rumänischem 15—20 Proz., bei indischem 22—40 Proz.

Über andere, außer Benzin zum Verschneiden von Terpentinöl benutzte Stoffe ist in diesem Zusammenhange nur kurz zu berichten.

Kienöl gibt sich nach Herzfeld dadurch zu erkennen, daß sich ein Stückchen Kalihydrat schnell mit einer gelbbraunen Schicht überzieht, während die Zeit bis zum Auftreten dieser Färbung in reinem Terpentinöl eine wesentlich längere ist. Jedoch geben stark verharzte Terpentinöle diese Probe auch und müssen deshalb vor der Prüfung erst durch Destillation vom Harz befreit werden. Eine andere Probe auf Kienöl beruht darauf, daß beim Schütteln von 10 ccm der Probe mit dem gleichen Raumteil wäßriger schwefliger Säure bei einem Gehalt von mehr als 10 Proz. Kienöl Gelblichgrünfärbung auftritt, die jedoch nach Erfahrungen von Marcusson bei sehr scharf gereinigten Kienölen selbst im unvermischten Zustande ausbleiben kann.

Benzol und Homologe, Schwerbenzol, Solventnaphtha besitzen ein sehr geringes Bromaufnahmevermögen und erniedrigen daher die Bromzahl des Produktes, die bei reinem Terpentinöl 2,15—2,3 beträgt. Die von Herzfeld angegebene Methode der Absorption der Terpentinöle durch Schwefelsäure liefert nach Marcusson sehr ungenaue Werte. Besser soll der Nachweis durch Bestimmung des hohen Brechungsexponenten und des hohen spez. Gewichts gegenüber reinem Terpentinöl erbracht werden.

Tetrachlorkohlenstoff läßt sich durch die Beilsteinsche Halogenprobe nachweisen, indem ein ausgeglühter, mit dem Öl benetzter Kupferstab beim Einführen in die Bunsenflamme dieser eine intensiv grüne Färbung erteilt; beim Kochen des Produktes mit alkoholischem Kali tritt bei Gegenwart von „Tetra“ Fällung von Chlorkalium ein. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Tetrachlorkohlenstoff ist

leicht zu erbringen, da im „Tetra" 92,2 Proz. Chlor enthalten sind. Die Chlorbestimmung wird nach Carius oder einfacher nach Marcusson und Döscher (Chem.-Ztg. 34, 417; 1910) ausgeführt.

Harzessenz gibt sich durch die Erniedrigung des Siedebeginns unter 150° und die Grimaldische Farbenreaktion (Chem.-Ztg. 31, 1145; 1907) zu erkennen. Wird nämlich Harzessenz (Pinolin) mit der gleichen Menge Salzsäure und einem Körnchen Zinn auf dem Wasserbade erwärmt und umgeschüttelt, so tritt smaragdgrüne Färbung auf, während Terpentinöl, Kienöl, Kampferöl keine Grünfärbung geben.

C. Leuchtpetroleum.

I. Äußere Erscheinungen.

Ein gutes Leuchtpetroleum (Petroleum, Kerosin), das die zwischen 150 und 300° übergehenden, mit Schwefelsäure raffinierten Anteile des Rohöles darstellt, soll vollständig klar, durchsichtig und höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Teurere Qualitäten, wie z. B. Water White, sind wasserhell, denn je schärfer ein Öl raffiniert ist, desto heller die Farbe. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, büßen indessen alle Petroleumsorten in bezug auf Farbqualität ein, sie werden gelber, ohne daß mit dieser Veränderung eine erhebliche Verringerung der Leuchtkraft verbunden zu sein braucht (Mitteilungen 1903, 52). Auf den Petroleummärkten wird das Petroleum nach der Farbe gehandelt. Die Farbmesser von Stammer. Schmidt und Haensch und Wilson - Ludolph gestatten, bestimmte Normalzahlen für die Farbe zu ermitteln. Bei erstgenannten beiden Apparaten wird diejenige Schichtendicke ermittelt, bei welcher das Petroleum gleich gefärbt erscheint wie eine Normalglasplatte von bestimmter Dicke und Färbung, bei dem Ludolphschen Kolorimeter wird die Farbe ein und derselben Schicht des zu prüfenden Petroleums mit verschiedenen Farbglastypen verglichen.

So ergibt z. B. die Ablesung am Stammerschen Erdölkolorimeter folgende Schichtenhöhen für die üblichen Handelsmarken:

Standard White	50	mm
Prime White	86,5	-
Superfine White	199,5	-
Water White	300—320	-

In neuerer Zeit ist die Bestimmung der Farbintensität von der Brennprobe mehr in den Hintergrund gedrängt worden, da eine ganze Reihe von Leuchtölen bekannt geworden ist, die trotz deutlicher Gelbfärbung genügende Brennfähigkeit zeigten.

a) **Stammersches Kolorimeter** (von Schmidt und Haensch, Berlin, gebaut. Fig. 86 auf folg. S.). *z* ist das feststehende Rohr, welches oben mit Farbglasplatte aus Uranglas versehen ist, *c* ist ein verschiebbarer, mit dem zu prüfenden Petroleum beschickter Zylinder, in welchen die Röhre *t* je nach dem Stand des Zylinders *c* verschieden hoch eintaucht.

Durch Öffnungen im Boden von *z* und *c* gelangt das Licht über Spiegel *p* durch zwei Prismen nach Okular *O*. Die Schichtenhöhe des Petroleums, gemessen an der Teilung *m*, wird so lange variiert, bis Übereinstimmung der Farbe in beiden Röhren eintritt. Die Vorschriften für die Benutzung des Apparates werden vom Verfertiger des Instruments auf Wunsch mitgeliefert (siehe auch C. Engler, Dingl. Polyt. Journ. 264, 287; 1889). Zur Vermeidung der Einwirkung des Metalls auf das zu prüfende Öl empfiehlt Engler, den Zylinder aus Glas zu fertigen.

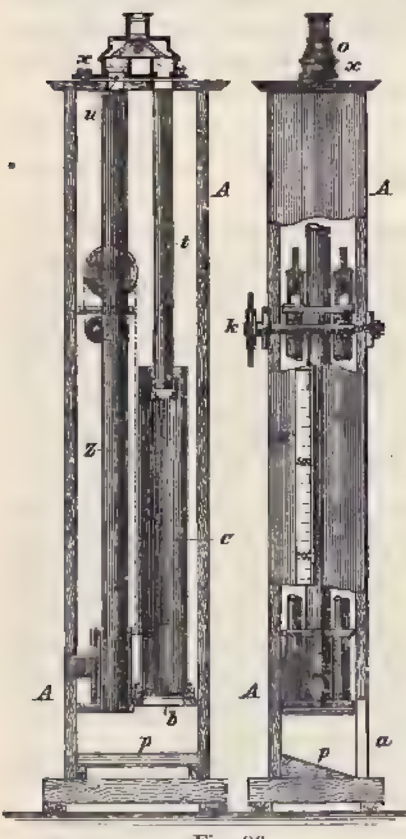


Fig. 86.

b) Beim **Kolorimeter von Wilson**[1]), das wohl die weiteste Verbreitung, besonders in England und Rußland, gefunden hat, sind an dem um einen beliebigen Winkel drehbaren Deckel eines Holzkastens zwei Messingröhren *b* angebracht, in welchen sich die zur Aufnahme des Petroleums und der Farbgläser dienenden Glasröhren befinden (Fig. 87 und 88). Beide Röhren können durch dicht anschraubbare Glasdeckel geschlossen werden. Ein am unteren Ende des Brettes befestigter Spiegel sendet das reflektierte Licht durch die Röhren und Prismen ähnlich wie beim Stammerschen Kolorimeter in das Okular. Jedem Apparat wird ein Satz von vier Gläsern beigegeben, die, geordnet nach Helligkeit, je einer Farbenmarke für die Kerosine, des Handels: Water White (hellstes Glas), Superfine White, Prime White, Standard White (dunkelstes Glas) entsprechen sollen.

Zur Bestimmung des Farbentones füllt man eine Röhre mit dem Probepetroleum und befestigt das Rohr am Brett; erscheint jetzt im Okular die eine Hälfte des Gesichtsfeldes gelb gefärbt, so wird in die oberhalb des Deckels an der zweiten leeren Röhre befindliche Halbringhülse das eine oder das andere der farbigen Gläser gelegt, bis der zweite Halbkreis im Okular mit dem ersten annähernd gleich gefärbt erscheint; dasjenige Glas, dessen Einfügung die annähernd gleiche Färbung der

---

[1]) Zu beziehen von W. Ludolph, Bremerhaven.

beiden Halbkreise des Gesichtsfeldes bewirkte, kennzeichnet die Marke des zu prüfenden Kerosins.

In Wirklichkeit entspricht der Farbenton des Kerosins, d. h. seine Marke, selten genau einem der vier Gläser. Auf den verschiedenen Märkten schätzt man das Kerosin nur in ganzen Marken. Ist z. B. der Farbenton eines Kerosins heller als Marke 3 und dunkler als Marke 2, so wird er mit der Marke 3, also mit der dunkleren Marke, bezeichnet. In Baku ist die Schätzung der Farbe auch in Bruchteilen von ganzen Marken üblich. (S. R. Quitka, Arbeiten der Bakuschen Sektion der „Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft" 1889—1891; Kwjatkowsky und Rakusin, Praktische Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha, Berlin 1904).

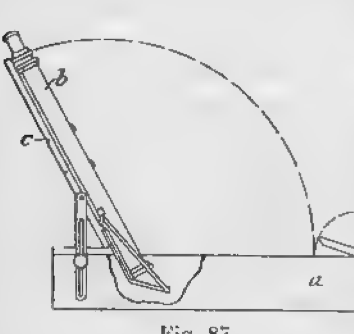
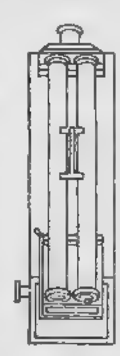


Fig. 87.


Fig. 88.

Der Farbenton des in Baku fabrizierten Kerosins liegt meistens zwischen Marke 2 und 3; die Bruchteile der Farbmarke werden wie folgt ermittelt:

Ist zur Erzielung gleicher Färbung beider Halbkreise im Gesichtsfelde des Okulars auf die mit Kerosin gefüllte Röhre das Glas 2 M aufzulegen und auf die leere Röhre das Glas 3 M, so entspricht das Kerosin der Marke $2\frac{1}{2}$. Je nachdem das Kerosin bei dieser Probe dunkler oder heller als 3 M erscheint, wird es mit M $2^3/_4$ oder $2^1/_4$ bezeichnet. Mit $2^1/_4$ wird das Petroleum auch bezeichnet, wenn auf die gefüllte Röhre M 1 und auf die leere Röhre M 3 zur Erzielung von Farbengleichheit gelegt wird.

Für die Marken des Wilsonschen Apparates wurden beim Vergleich mit dem Apparate von Stammer folgende Höhen der Kerosinsäulen gefunden:

Standard White	= 4	M	50	mm
- -	= $3\frac{1}{2}$	-	68	-
Prime White	= 3	-	86,5	-
- -	= $2\frac{3}{4}$	-	115	-
- -	= $2\frac{1}{2}$	-	143	-
- -	= $2\frac{1}{4}$	-	172	-
Superfine White	= 2	-	199	-
- -	= $1\frac{1}{2}$	-	255	-
Water White	= 1	-	310	-

Die hier angegebenen ganzen Marken wurden auf dem Wege des Versuchs ermittelt, die Bruchteile von Marken dagegen durch Berechnung.

c) Nach den „Russischen Vorschriften" gibt die Farbe eines Leuchterdöles keine Anhaltspunkte zur richtigen Beurteilung des Reinigungsgrades oder der Fähigkeit desselben, in den allgemein verwendeten Lampen rußfrei, geruchlos und mit nicht fallender Flamme zu brennen; die kolorimetrische Untersuchung der Leuchtöle ist deshalb in dem 1897 veröffentlichten Erlaß des russischen Finanzministeriums nicht obligatorisch behandelt; da jedoch im Handel das Petroleum oft nach der Farbe beurteilt wird, und um Willkürlichkeiten bei Feststellung der Farbenintensität zu vermeiden, sind die amtlichen Organe angewiesen, auf Verlangen der Parteien die Leuchtöle auch in bezug auf Farbe zu untersuchen und entsprechende Zertifikate auszustellen. Die Normalgläser der verschiedenen Kolorimeter weichen, wie auch in den offiziellen russischen Vorschriften hervorgehoben ist, oft in bezug auf Farbstärke und Schattierung voneinander ab; um trotz dieser Unterschiede vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden seitens der Bakuer Abteilung der Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft die Färbungsgrade der landesüblichen Sorten von amerikanischem Petroleum durch verschieden konzentrierte Lösungen von Kaliumchromat in angesäuertem Wasser veranschaulicht[1]).

II. Spezifisches Gewicht

wird, wenn genügende Mengen Material zur Verfügung stehen, mit den von der Kaiserlichen Normaleichungskommission geeichten Aräometern, anderenfalls mittels Pyknometer usw. (siehe Schmieröl) bei + 15°, auf Wasser von 4° bezogen, entsprechend der Teilung der amtlich geeichten Aräometer, ermittelt.

Zur Umrechnung der bei jeweiliger Temperatur beobachteten Zahlen auf die bei Normaltemperatur (15°) geltenden sind folgende von D. Mendelejeff festgestellte Gewichtskorrekturen in Anwendung zu bringen:

Tab. 11.

Für spez. Gewichte von	Korr. für 1° Wärme
0,760—0,780	0,000 790
0,780—0,800	0,000 780
0,800—0,810	0,000 770
0,810—0,820	0,000 760
0,820—0,830	0,000 750
0,830—0,840	0,000 740
0,840—0,850	0,000 720
0,850—0,860	0,000 710

Das spez. Gewicht von Petroleum erleidet bei längerem Stehen des Öles, selbst in verschlossenen Flaschen, durch Polymerisierung merkliche Erhöhungen (C. Engler, Ber. 1900).

[1]) Tabelle usw. s. Holde, Mineralöle, S. 45—47.

III. Viskosität (spezifische Zähigkeit).

Ein gutes Petroleum soll im Engler-Apparat (s. S. 588) nicht mehr als 1,1 spezifische Zähigkeit bei 20° C zeigen, damit es leicht im Docht aufsteigt. Da aber bei dieser Bestimmungsweise die einzelnen Leuchtölsorten zu geringe Unterschiede in der Zähigkeit geben, hat Ubbelohde

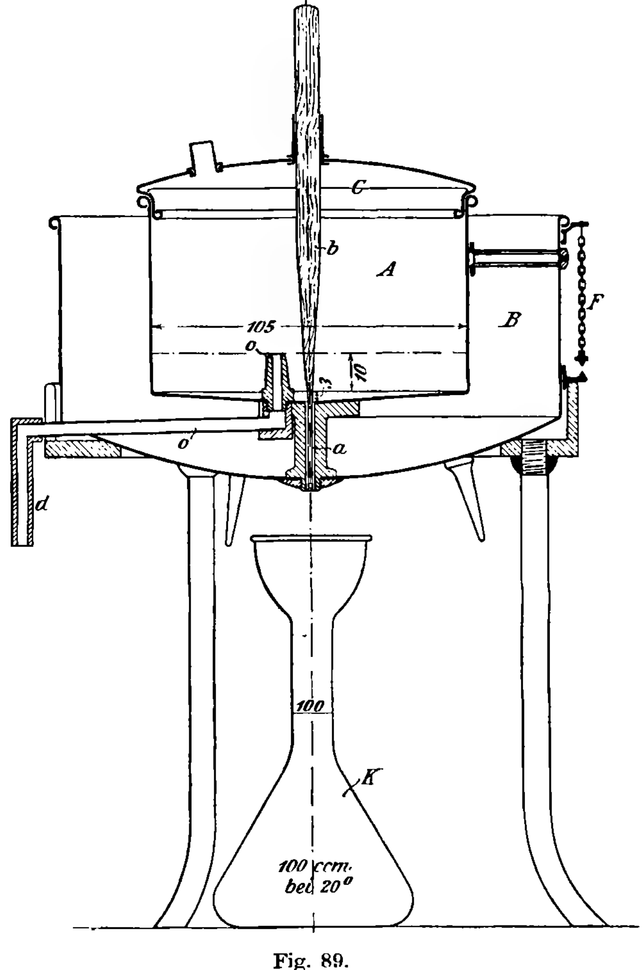


Fig. 89.

(Petrol. 4, 861; 1909) ein Petroleumviskosimeter konstruiert, das sich von dem Engler-Apparat vor allem durch ein längeres und engeres Ausflußröhrchen unterscheidet; außerdem stellt sich infolge Anbringung eines Überlaufrohres die Auffüllhöhe stets selbsttätig ein. Der Apparat ist aber nur für die Viskositätsbestimmung von sehr leichtflüssigen Ölen, außer Petroleum z. B. noch für Benzin und für Dampfzylinderöle bei

200—300° zu benutzen, wobei stets zu berücksichtigen ist, daß die auf diesem Ubbelohdeschen Viskosimeter ermittelten Zähigkeitswerte nicht mit den „Englergraden" zusammenfallen, sondern größer sind als letztere.

Die Konstruktion und die Abmessungen des Apparates (Verfertiger: Sommer und Runge, Berlin) sind aus der Fig. 89 auf vorh. S. zu ersehen.

	Durchmesser mm	Fehlergrenze mm
Ausflußbehälter *A*	105	1,0
Weite von Rohr *a*	1,25	0,01
Länge von Rohr *a*	30	0,1
Breite des unteren Endes von Rohr *a*	10	0,5
Horizontale Entfernung zwischen unterem Ende von Rohr *a* und oberem Ende des Überlaufrohrs	46	0,1

Die Eichung des Apparates und die Feststellung der Zähigkeit von Petroleum erfolgt in ähnlicher Weise, wie sie bei der Viskositätsbestimmung von Schmierölen (S. 588ff.) angegeben ist. Nur ist bei der Ermittelung des Wasserwertes erst der Apparat bis zum Überlaufrohr mit Alkohol zu füllen, dieser wird in einem Meßzylinder aufgefangen und dann die so beobachtete Menge Wasser eingefüllt. Man soll nämlich nicht (trotz der selbsttätigen Niveaueinstellung) zu viel Wasser einfüllen, da dieses schlecht benetzt, zumal wenn schon Öl im Apparat gewesen war, daher am Überlaufrohr eine Kuppe bildet und somit eine zu große Druckhöhe ergibt.

100 ccm Wasser sollen bei 20° in 200 ± 4,0 Sek. ausfließen.

Die Zähigkeit eines Petroleums findet man, indem man die Auslaufzeit von 100 ccm des Öles bei 20° durch den Wasserwert dividiert. So ergaben verschiedene Öle auf dem Ubbelohdeschen Apparat bei 20° folgende Werte:

Tab. 12.

Öl	Viskosimetergrad
Benzin (d = 0,714)	0,692
Nobelpetroleum	1,517
Deutsches Petroleum	1,324
Petroleum a	1,109
Petroleum f	1,801

IV. Erstarrungspunkt.

Petroleum, welches, im Freien benutzt, der Kälte ausgesetzt ist, soll auch bei tiefen Temperaturen völlig flüssig bleiben, um dem Docht zufließen zu können; es muß alsdann z. B. bei — 10° klarflüssig bleiben.

Diese Prüfung wird auf dem S. 599 unter „Schmiermittel" beschriebenen Apparat ausgeführt, indem man nach Anstellung eines Vorversuchs Proben je 1 Stunde auf die in Frage kommende Temperatur unter Vermeidung von Bewegung abkühlt und den Wärmegrad fest-

stellt, bei dem das Öl krystallinische Ausscheidungen gibt und schließlich zu fließen aufhört. Es ist darauf zu achten, daß nur frische, d. h. nicht schon vor dem Versuch abgekühlte Proben benutzt werden, da man sonst leicht zu etwas wechselnden Ergebnissen kommt. Abgesehen hiervon ist noch bei genauer Prüfung der Erstarrungspunkt des Rückstandes zu bestimmen, welcher beim Abdestillieren des Petroleums bis 300° erhalten wird.

Amerikanisches Petroleum zeigt, wenn es nicht sorgfältig destilliert wurde, schon bei — 10° krystallinische Paraffinausscheidungen, während russisches Petroleum stets noch bei — 20° klar bleibt.

V. Der Flammpunkt

kennzeichnet die Feuergefährlichkeit eines Petroleums. Die früher zur Flammpunktsbestimmung benutzten offenen Prober sind der verschiedenen ihnen anhaftenden Fehlerquellen wegen (S. 614) durch die geschlossenen Prober ersetzt, z. B. durch den Abelschen Petroleumprober.

Die Benutzung des Abelapparates ist ziemlich international, denn obligatorisch eingeführt ist er in Deutschland, England und Kolonien, Österreich-Ungarn, Rußland, Rumänien, Serbien und Dänemark, fakultativ in Nordamerika, Belgien und Japan.

a) Beschreibung des Abelschen Petroleumprobers.

Der Apparat (Fig. 90 auf folg. S.) besteht aus Wasserbad W, welches zur langsamen Erwärmung des Petroleums dient, einem Gefäß zur Aufnahme des Petrolems G und dem Verschlußdeckel, welcher ein Thermometer und die Zündvorrichtung trägt. Letztere wird durch ein besonderes Triebwerk in Bewegung gesetzt.

Der Deckel des Wasserbehälters W trägt Fülltrichter C und Ablaufrohr sowie ein Thermometer t_2.

Das in die Mitte des Wasserbehälters W eingelötete Kupfergefäß bildet einen von Wasser umgebenen Hohlraum und hat einen mit Hartgummiring bekleideten Rand. In den Hohlraum wird ein innen verzinntes Gefäß, nachdem es bis zur Marke h_1 mit dem zu prüfenden Petroleum gefüllt ist, eingesenkt. Der Deckel von Gefäß G trägt außer Thermometer t_1 den flach aufliegenden Schieber S, welcher durch das Triebwerk T in bestimmtem Tempo bewegt werden kann. Sowohl der Deckel als auch der Schieber sind mit mehreren entsprechenden Durchbrechungen versehen, welche in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet sind.

Zum Aufziehen des Triebwerks wird Schraube b so weit nach rechts gedreht, bis ein Widerstand das Weiterdrehen verhindert. Drückt man dann den Hebel h herunter, so dreht das Triebwerk selbsttätig den Schieber. Hierbei senkt sich das kleine, um eine horizontale Achse

drehbare Lämpchen *a* derart, daß es bei völliger Öffnung der Durchbrechungen der Deckelplatte mit der eine kleine Zündflamme tragenden Dochthülse *d* durch die größte Öffnung hindurch in den mit Luft und Petroleumdämpfen gefüllten oberen Teil des Petroleumgefäßes 2 Sekunden lang eintaucht.

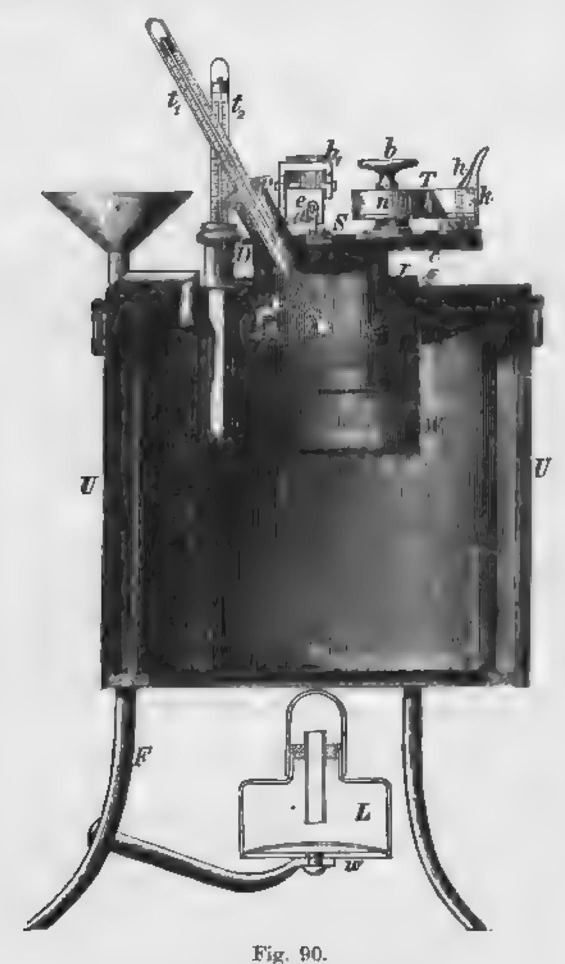


Fig. 90.

b) Das Proben auf Entflammbarkeit.

Das in das Gefäß *G* mittels Pipette gefüllte Petroleum wird, da das Proben je nach dem herrschenden Barometerstand bei verschiedenen Temperaturen beginnt, vor Beginn des Versuchs auf 2° unter dem frühesten Beginn des Probens abgekühlt. Dies kann direkt im Gefäß *G* geschehen, bevor dieses in das erwärmte Wasserbad *W* vorsichtig ein-

gesenkt wird; das Petroleum darf die Wände des Gefäßes oberhalb der Auffüllmarke nicht benetzen.

Tab. 13.

Bei einem Barometerstande	erfolgt der Beginn des Probens bei
von 685 bis einschließlich 695 mm	+ 14,0° C
von mehr als 695 - - 705	14,5
- - - 705 - - 715 ..	15,0
- - - 715 - - 725	15,5
- - - 725 - - 735	16,0
- - - 735 - - 745	16,0
- - - 745 - - 755 ..	16,5
- - - 755 - - 765 ...	17,0
- - - 765 - - 775 ...	17,0
- - - 775 - - 785 ...	17,5

Das Eintauchen des Zündflämmchens, welches durch Anzünden eines mit Petroleum gespeisten Wattedochtes des Zünders *d e* erzeugt wird, erfolgt durch Andrehen des Triebrads *b* und Drücken gegen den Auslösungshebel *h*, nachdem das Bad 54—55° erreicht hat, und die Spiritusflamme *L* gelöscht ist, von ½° zu ½°. Die Zündflamme soll so groß sein wie die auf dem Gefäßdeckel befindliche weiße Perle.

Das Zündflämmchen vergrößert sich in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier, doch bezeichnet erst das plötzliche Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, den Flammpunkt, und zwar auch dann, wenn das in vielen Fällen durch die Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflämmchens nicht eintritt.

Liegt der Flammpunkt über 35°, so erhitzt man das Wasserbad *W* auf etwa 99°, liegt er über 60°, so füllt man außerdem in den als Luftbad dienenden Raum zwischen *W* und *G* etwa 5 ccm Wasser ein.

c) Wiederholung des Probens.

Nach Beendigung des ersten Probens ist dieses in der beschriebenen Weise mit einer anderen Portion desselben Petroleums zu wiederholen.

Thermometer und Gefäßdeckel sind vor der Neubeschickung des Petroleumgefäßes sorgfältig mit Fließpapier zu trocknen, insbesondere sind auch alle etwa den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren zu entfernen.

Vor dem Einsetzen des Gefäßes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mittels der Spirituslampe wieder auf + 55° erwärmt.

Weicht der bei der zweiten Prüfung ermittelte Flammpunkt nicht mehr als 0,5° von dem zuerst gefundenen ab, so ist der Mittelwert beider Zahlen der scheinbare Flammpunkt, d. h. derjenige Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt.

Beträgt die Abweichung des zweiten Ergebnisses von dem ersten 1° oder mehr, so ist die Prüfung zu wiederholen. Wenn alsdann zwischen den drei Ergebnissen sich größere Unterschiede als 1½° nicht vorfinden, so ist der Durchschnittswert aus allen drei Ergebnissen als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten.

d) Berechnung des auf 760 mm Barometerdruck bezogenen Flammpunktes nach Tab. 14 (S. 517).

Jedes im Handel befindliche Leuchtpetroleum muß in Deutschland den Minimalflammpunkt von 21° bei 760 mm haben. Diesem Punkt entsprechen natürlich bei niederem Barometerstand gemäß Tab. 14 niedere, bei höherem Barometerstand höhere Flammpunkte. Man findet diese für jeden Druck maßgebenden Flammpunkte, wenn man in der betreffenden Spalte, z. B. bei 740 mm Druck auf 20,3°, auf diejenige Zahl in der vertikalen Reihe heruntergeht, welche in der gleichen Horizontalreihe steht, in welcher sich die Zahl 21° der Spalte 760 mm Druck befindet. Für 740 mm ist also 20,3, für 770 mm 21,4 der maßgebende, d. h. 21° bei 760 mm entsprechende Flammpunkt.

Für die Temperatur von 15,5—25,9° kann man den für den Normalbarometerstand gültigen Entflammungspunkt aus nachstehender Tabelle 14 entnehmen (für höhere bzw. niedrigere Temperaturen als die in der Tabelle berücksichtigten findet man die Korrekturen durch Extrapolieren).

Hierzu sucht man zunächst in der dem jeweiligen Barometerstande entsprechenden Spalte der Umrechnungstabelle diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkte am nächsten kommt. In der Zeile, in welcher die hiernach gefundene Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Spalte, welche oben mit 760 überschrieben ist (der Spalte der fettgedruckten Zahlen). Die Zahl, bei welcher jene Zeile und diese Spalte zusammentreffen, zeigt den gewünschten, auf den Normalbarometerstand umgerechneten Entflammungspunkt an.

VI. Brennpunkt.

Die Bestimmung des Brennpunktes, d. i. derjenigen Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme an das Petroleum dessen Oberfläche kontinuierlich brennt, kann im offenen Abelschen Prober erfolgen. Zu diesem Zweck arbeitet man entweder von vornherein mit offenem Gefäß, indem man ein an einem Stativ befestigtes Thermometer in das Petroleum eintaucht und von Grad zu Grad ein Zündflämmchen der Oberfläche 1—2 Sek. lang nähert, ohne letztere zu berühren, oder man nimmt den Deckel des Abelschen Probers unmittelbar nach Eintritt des Entflammens ab und prüft dann mit einem Lötrohrflämmchen weiter. Irgendwie längeres Verweilen des Zündflämmchens an der Oberfläche ist vor Beginn des Brennens sorgfältig zu vermeiden.

Tab. 14.

Umrechnung des bei einem beliebigen Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt.

Barometerstand in Millimetern.

650	655	660	665	670	675	680	685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785
Entflammungspunkte nach Graden des hunderteiligen Thermometers.																											
15,5	15.6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18.3	18,5	18,7	18,8	**19,0**	19,2	19,4	19,5	19,7	19.9
16,0	16,1	16,2	16,3	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	**19,5**	19,7	19,9	20,0	20,2	20.4
16,5	16,6	16,7	16,8	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,7	17,9	18.1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	**20,0**	20,2	20,4	20,5	20,7	20.9
17,0	17,1	17,2	17,3	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	**20,5**	20,7	20,9	21,0	21,2	21.4
17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	**21,0**	21,2	21,4	21,5	21,7	21.9
18,0	18,1	18,2	18,3	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	**21,5**	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	**22,0**	22,2	22,4	22,5	22,7	22.9
19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20.8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	**22,5**	22,7	22,9	23,0	23,2	23.4
19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	**23,0**	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22.3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	**23,5**	23,7	23,9	24,0	24,2	24.4
20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	**24,0**	24.2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	**24,5**	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22.1	22,2	22,4	22,6	22,7	22.9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24.3	24,5	24.7	24,8	**25,0**	25.2	25.4	25.5	25.7	25.9

Sofern der Flammpunkt genügend hoch liegt, hat die Kenntnis des Brennpunktes sowohl beim Petroleum als auch bei den übrigen Mineralölen überhaupt wenig Interesse. Es empfiehlt sich daher, diese Bestimmung nur bei besonderen, die Feuergefährlichkeit betreffenden Fragen, z. B. bei auffällig niedrig liegendem Flammpunkt, zur Orientierung heranzuziehen.

VII. Fraktionierte Destillation.

Diese Prüfung gibt Aufschluß über die Zusammensetzung eines Leuchtpetroleums. Sie wird mit dem S. 480 beschriebenen gläsernen Engler-Ubbelohdeschen Apparat bei kontinuierlicher Destillierweise ausgeführt.

Die Beschlüsse bezüglich der Destillation sind folgende:

Aufzufangen sind bei der Destillation die bis 150°, 150—200°, 200—250°, 250—275° und 275—300° siedenden Anteile. Der über 300° siedende Anteil ist aus der Differenz zu bestimmen; es wird das Volumen der auf Zimmerwärme abgekühlten Destillate angegeben.

„Siedebeginn" ist derjenige Punkt, bei welchem der erste Tropfen Destillat vom Kühlerende des Englerschen Apparates abfällt.

VIII. Prüfung des Raffinationsgrades.

a) Ermittelung des Schwefelgehaltes.

Seit der Verarbeitung des im Rohzustand stark schwefelhaltigen Ohiopetroleums auf Leuchtöl hat man bei der Prüfung des Petroleums auch die Bestimmung des Schwefels beachtet, da ein erheblicher Schwefelgehalt unangenehmen Geruch und Luftverschlechterung beim Brennen des Petroleums veranlaßt.

Nach Graefe verringert der Schwefelgehalt die Leuchtkraft des Petroleums nur dann, wenn er als Ätherschwefelsäure vorliegt, da in diesem Falle eine Verkohlung des Dochtes beim Brennen eintritt.

Die Schwefelbestimmung nach Carius und Graefe ist für die vorliegenden Zwecke ungeeignet, da selbst bei schlechten Petroleumsorten der Schwefelgehalt einige Zehntelprozente nicht übersteigt und die genannten Verfahren größere Mengen Petroleum anzuwenden nicht gestatten.

Geeigneter für diese Bestimmungen ist das in Anlehnung an Allens Vorschlag von Heußler, Kißling und Engler bearbeitete Verfahren, welches auch in ähnlicher Form zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas benutzt wird. Das hier beschriebene Verfahren ist das von C. Engler modifizierte (Chem.-Ztg. 20, 197; 1896); es beruht auf der Verbrennung des Petroleums auf kleiner Lampe, Absaugen der Verbrennungsgase und Absorption derselben von einer durch Lufteinleiten entfärbten, unterbromigsaures Kali enthaltenden Lösung von Brom in Kalilauge oder Kaliumcarbonat (5 Proz.), Fällung und Bestimmung der gebildeten

Schwefelsäure als Baryumsulfat. Der Petroleumbehälter *A* (Fig. 91) ist mit Docht und Dochthülse versehen. Der Lampenzylinder *B* setzt sich in der angeschmolzenen Röhre *b* bis zum Boden des Absorptionsbehälters *C* fort, welcher mit etwa erbsengroßen Glasstückchen und der Absorptionslösung gefüllt ist. Am Halse von *C* befindet sich das mit einer Wasserstrahlpumpe zu verbindende Saugrohr *c*; das U-Rohr sitzt luftdicht mittels Korken in *C*. Lampenzylinder *B* ist auf den Hals von *A* mittels Korken aufgesetzt, in welch letzterem die Metallkapsel *d* so befestigt ist, daß die durch die beiden Röhrchen eingesaugte Luft sich in dem ringförmigen Raum derselben verbreitet und durch das oben aufgelegte Drahtnetz oder durchlochte Metallsieb gleichmäßig verteilt zur Flamme tritt. Der kleine Petroleumbehälter faßt ca. 100 ccm Öl und hat absichtlich breiten Querschnitt erhalten, damit während des Brennens das Niveau des Öles nicht zu sehr wechselt und gleichmäßiges Brennen stattfindet. Der Abstand des Flämmchens vom Boden beträgt 9 cm.

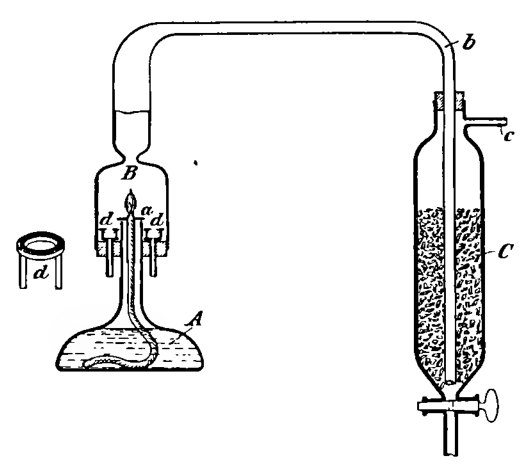


Fig. 91.

Die Absorptionsflüssigkeit oxydiert die schweflige Säure der Verbrennungsgase ausgezeichnet, ist leicht vollkommen schwefelfrei zu erhalten und bietet nicht die Gefahr, durch Bildung von Bromdämpfen Kautschuk usw. anzugreifen; die Gase kommen ohnehin vor ihrer Absorption nur mit Glas in Berührung. 20 ccm der Flüssigkeit genügen zur Beschickung des Absorptionsglases.

Die Arbeit mit dem Apparate (Lieferant Dr. Rob. Muencke, Berlin) ist sehr einfach: Man füllt den Behälter mit dem Öl, wägt, zündet den Docht an, setzt den Zylinder über und saugt die Luft gerade so rasch hindurch, daß das Ölflämmchen, ohne zu rußen, brennt. Zu heftiges Saugen bewirkt leicht Fortreißen der Absorptionsflüssigkeit. Der Sicherheit halber kann zwischen Absorptionsglas und Aspirator noch ein leeres Fläschchen eingeschaltet werden.

Da in Laboratoriumsräumen die Luft schon oft schwefelhaltig ist, zumal wenn man Gas brennt, so verbindet man in solchen Fällen die beiden Zuleitungsröhrchen *d* mittels eines T-Röhrchens mit einer Luftzuleitungsröhre, die mit dem Freien kommuniziert, so daß nur reine Luft eingeführt wird. In 5 Stunden, wobei eine besondere Aufsicht un-

nötig ist, verbrennen 10—12 g Öl, eine genügende Menge für alle Petrole, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt aufweisen. Nach beendigtem Versuch wird der Ölbehälter zurückgewogen, dadurch der Ölverbrauch bestimmt und die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäß durch Öffnen des Hahnes abgelassen, zum Ausspülen wieder ca. 20 ccm Wasser eingegeben, Luft durchgesaugt und wieder abgelassen, welche Operation noch ein- oder zweimal wiederholt wird. Man erhält so zusammen höchstens 100 ccm Flüssigkeit, die nur ca. 1 g Kalisalz enthält. In dieser wird die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Baryumsulfat bestimmt. Es kann nun sofort wieder frische Absorptionsflüssigkeit eingesaugt und eine neue Bestimmung ausgeführt werden. Dabei ist es nicht nötig, die Zylinderröhre *B b* aus dem Gefäße *C* herauszunehmen.

F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 302; 1897) hat ein dem obigen Verfahren ähnliches zur Schwefelbestimmung in Solaröl usw. vorgeschlagen, bei dem die Verbrennungsgase in einem schräg auf der Lampe ruhenden Allihnschen Kühler ohne Benutzung einer Luftsaugevorrichtung abgekühlt werden. Über das Graefesche Schwefelbestimmungsverfahren, das mehr für Asphalte geeignet ist, siehe S. 549.

Ein gutes Leuchtpetroleum soll nicht wesentlich über 0,03 Proz. Schwefel enthalten. Nach Graefe (Chem. Rev. **12**, 271; 1905) kann der Schwefelgehalt auch dazu dienen, Solaröl aus Braunkohlenteeröl im Petroleum nachzuweisen, da jenes 0,5—1 Proz., durchschnittlich 0,8 Proz. Schwefel enthält.

Heußler und Dennstedt (Zeitschr. f. ang. Chem. **17**, 264; 1904) weisen auf den Gehalt an Ätherschwefelsäuren im Petroleum, herrührend von dem Raffinieren des Petroleums mit Schwefelsäure, hin und halten die Ätherschwefelsäuren für die Ursachen der Dochtverkohlung, indem diese Säuren beim Verbrennen freie Schwefelsäure geben. Zum Nachweis der Ätherschwefelsäuren wird Leuchtöl mit Anilin längere Zeit im Paraffinbad auf 140° erwärmt. Bei dieser Temperatur tritt durch Ausscheidung von Anilinsulfat Trübung der Flüssigkeit ein. Das ausgeschiedene Salz wird mit Wasser zersetzt und die Schwefelsäure in der wäßrigen Lösung bestimmt.

b) Säuerungsprobe.

Ein gut raffiniertes Petroleum darf, mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,73 geschüttelt, die Säure höchstens sehr schwach gelblich färben.

Nach dem von der Bakuer Abteilung der Kaiserl. Russ. Techn. Ges. empfohlenen Verfahren schüttelt man 100 Vol. des nicht über 32° warmen Petroleums im Glaszylinder (mit eingeschliffenem Stöpsel) mit 40 Vol. der Säure 2 Min. lang, läßt die Säure in einem Scheidetrichter niederfallen und zieht dieselbe nachher in ein Gläschen ab, um dort ihre Farbe mit der Farbe einer gleich dicken Schicht von Flüssigkeiten bestimmten Färbungsgrades mit bloßem Auge zu vergleichen. Die Normalfarbflüssigkeiten, verschieden konzentrierte Lösungen von Bismarckbraun in Wasser, werden so hergestellt, daß man zunächst 0,5 g des Azofarb-

stoffs in 1 L. Wasser löst und dann 10 Typen bereitet. Die lichteste Marke entsteht durch Vermischen von 1 Tl. obiger Lösung mit 99 Tl. Wasser, enthält also 0,000 5 Proz. Bismarckbraun, Marke 2 enthält 2 Tl. der Grundlösung und 98 Tl. Wasser bzw. 0,001 Proz. Farbstoff usw.; die dunkelste Marke 10 endlich besteht aus 10 Tl. der Grundlösung und 90 Tl. Wasser, hat also einen Farbstoffgehalt von 0,005 Proz. Je nach der Farbstofflösungsmarke nun, welcher die Farbe des Säureauszuges entspricht, wird der Raffinationsgrad des Petroleums mit derselben Zahl bezeichnet. Die Lösungen von Bismarckbraun in Wasser sind ziemlich unveränderlich, wenn man sie in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Es wurde weiter konstatiert, daß die Reinigung eines gewöhnlichen Petroleumdestillates mit 0,50 Proz. Schwefelsäure von 66° Bé. genügt, um ein der Marke 2 entsprechendes Petroleum zu erhalten, und daß man bei Erhöhung der zum Raffinieren verwendeten Schwefelsäuremenge bis auf 0,75 Proz. die Marke des Petroleums verbessert; eine Weitervergrößerung des Säurezusatzes bleibt dagegen wirkungslos. Bei der Untersuchung verschiedener Handelspetrole zeigte sich, daß die meisten Produkte bei der Prüfung mittels der von der Kommission vorgeschlagenen Säureprobe den ersten 8 Marken entsprachen; es wurde also die Marke 8 als Grenzzahl angenommen, und es sollen Petrole, welche einen dunkleren Säureauszug ergeben als der, welcher dieser Marke entspricht, für nicht marktfähig betrachtet werden.

c) Säurebestimmung.

In neutralisiertem Alkoholäther gelöst, muß das Petroleum (100 ccm) bei Gegenwart von Phenolphthaleïn auf Zusatz der ersten Tropfen $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge sofort Rotfärbung geben.

d) Gegenwart naphthensaurer und sulfosaurer Salze

wird durch die sog. Natronprobe qualitativ festgestellt. Diese Probe beruht darauf, daß die genannten im Petroleum gelösten Salze, welche die Brennfähigkeit ungünstig beeinflussen, durch Schütteln des Petroleums mit verdünnter Lauge in die alkalische Lösung gehen und in dieser Lösung durch Mineralsäuren ausgeschieden werden.

Die Probe wird, wie folgt, ausgeführt: 300 ccm Petroleum werden mit 18 ccm Natronlauge von 2° Bé. (spez. Gew. 1,014) in einem $^1/_2$-Liter-Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Wasserbad auf etwa 70° erwärmt und dann 1 Min. tüchtig durchgeschüttelt. Dann wird die abgesetzte Lauge im Scheidetrichter abgetrennt und nach völliger Klärung, eventuell durch Filtration, in 2 Portionen in Reagenzgläser geteilt. Zur einen Portion wird aus einer Tropfflasche konz. Salzsäure so lange zugetropft, bis Lackmuspapier oder Methylorange eben rot gefärbt wird. Alsdann setzt man zu der zweiten Portion des Laugenauszuges die gleiche Zahl Tropfen Salzsäure und beobachtet sofort nach dem Ansäuern, ohne daß man irgend

welche Zeit verstreichen läßt, ob durch die Flüssigkeit hindurch Petitdruck noch deutlich lesbar ist. Ist dies der Fall, so ist die Probe frei von nennenswerten Mengen der genannten Salze, im anderen Fall ist der Aschengehalt des Petroleums nach e) zu ermitteln. Denn nicht immer ist ein ungünstiger Ausfall der Natronprobe ein Beweis für das Vorhandensein jener Salze. Durch längere Belichtung unter Lufteinwirkung wird Petroleum schon so sauer, daß es einen ungünstigen Ausfall der Natronprobe gibt.

e) Zur Ermittelung des Aschengehaltes

destilliert man in einer Retorte, durch deren Tubus man allmählich mittels Scheidetrichters das Petroleum zugibt, ½ oder 1 Liter Petroleum, bis schließlich noch 20—40 ccm zurückbleiben. Diese bringt man in eine tarierte Platinschale, spült mit Benzin nach, verdampft und verascht den in der Schale verbleibenden Rückstand. Gute Petroleumsorten enthalten höchstens 2 mg Asche pro Liter.

f) Das sog. Brechen des Petroleums

wird bisweilen bei längerem Stehen desselben beobachtet und beruht auf der Anwesenheit schwefelsauren Natriums oder sulfosaurer Salze, welche durch Filtration abgetrennt werden und alsdann näher zu prüfen sind.

IX. Gehalt an Carbüren.

Viele Petroleumsorten, besonders reichlich die galizischen und rumänischen Öle, enthalten ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Olefin-, Benzol- und teilweise hydrierter zyklischer Reihen.

Nach G. Krämer und Böttcher und neueren Versuchen von M. Weger (Chem. Ind. 1905, 24) ist der nach S. 500 bestimmte Gehalt an ungesättigten bzw. in konz. Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffen ein wichtiger Maßstab für die Beurteilung der Güte eines Leuchtöles. Die genannten Kohlenwasserstoffe bewirken insbesondere Rotfärbung der Flamme, und deshalb erscheint bei gleicher Helligkeit die Flamme eines karbürreichen Leuchtöles dunkler als die eines karbürarmen.

So zeigt sich Borneoöl, das in gewöhnlichen Lampen schlecht brennt, nach dem Entfernen der aromatischen Bestandteile hinsichtlich seiner Leuchtkraft den besten amerikanischen Ölen gleichwertig.

X. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung.

Man stellt die Brennversuche zweckmäßig auf einem Bunsenschen Photometer mit Lummer-Brodhunscher Prismenablesung an, wie solches von der Vereinigung der Gas- und Wasserfachmänner Deutsch-

lands offiziell zur Prüfung des Leuchtgases vorgeschrieben ist. Für die Ausführung der Petroleumprüfungen ist folgendes zu beachten[1]):

1. Die Konstruktion der Lampe, auf welcher das Petroleum brennt, beeinflußt die Leuchtkraft und Brennfähigkeit des Materials. Insbesondere ist das Ergebnis von der Art der Luftzuführung, Höhe der Zylindereinschnürung über dem Brennerrand, Weite der Einschnürung und sonstigen Zylinderform, der Art des Dochtes usw. in mehr oder weniger erheblichem Maße abhängig. Man muß daher tunlichst beim Brennversuch die für die praktische Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen die zu prüfenden Petroleumsorten stets auf der gleichen Lampenart brennen. Der zu benutzende neue Docht muß vor der Prüfung bei 105° getrocknet und noch warm mit dem zu prüfenden Petroleum gesättigt werden.

An den Versuchslampen sind immer möglichst weite Ölreservoire anzubringen, damit der Höhenunterschied zwischen Brennerrand und Ölniveau sich während des Brennens möglichst wenig ändert.

Als Versuchslampe dient im allgemeinen ein 14''' Rundbrenner. Für Öle, welche zur vollkommenen Verbrennung einer größeren Luftzufuhr bedürfen, wie z. B. naphthenreiche russische, galizische usw., sind vorteilhaft Reformbrenner (Schuster und Beer) zu verwenden. Ein an sich schlecht brennendes Öl kann man dann zu Leuchtzwecken gut gebrauchen, wenn man die Lampenkonstruktion der Ölsorte anpaßt. So nehmen z. B. die rumänischen Öle nach Versuchen von Engler infolge ihres Gehaltes an hoch siedenden Anteilen von großem spez. Gewicht bei Brennversuchen erheblich an Leuchtkraft ab. Wenn man die für indisches Petroleum konstruierte Crownlampe, bei der energischere Luftzufuhr und bessere Vermischung der Brenngase mit der Verbrennungsluft stattfindet, bei den schweren rumänischen Ölen anwendet, so lassen sich auch hier recht gute Resultate erzielen.

2. Einstellung der Flammenhöhe. Einige Petroleumsorten, insbesondere das russische Nobelpetroleum, bedürfen zur vollen Entfaltung ihres Brennwertes zu Anfang des Brennens der Einstellung einer niederen Flammenhöhe. In den ersten 5 Minuten ist die Höhe der Flamme etwa bis zur Einschnürung des Zylinders zu stellen, dann erfolgt langsames Höherstellen in der ersten Viertelstunde bis zur größtmöglichen Höhe, d. h. bis bei weiterem Höherstellen Zucken der Flamme oder Rußen eintritt. Die Einschnürungshöhe am Zylinder ist so zu wählen, oder der Zylinder ist so zu stellen, daß bei voll entwickelter Flamme das Maximum der Leuchtkraft erzielt wird. Die Bestimmung der Flammenhöhe wird bei genauen photometrischen Prüfungen mit

---

[1]) S. a. Eger, „Die Destillationsprodukte des Erdöles in ihrer Verwendung als Leuchtöl", Chem. Rev. 6, 81; 1899; M. Albrecht, ebenda 5, 189; 1898; sowie Abschnitt „Lichtmessung" dieser Bd. S. 320; A. J. Stepanoff, Grundlagen der Lampentheorie. Stuttgart 1906; Prößdorf, Brennversuche. Petrol. 3, 231; 1907.

Kathetometer und Fernrohr ausgeführt. Nachdem die Flamme $\frac{1}{4}$ Std. vor der ersten Photometerablesung auf die größtmögliche Höhe eingestellt ist, bleibt sie im weiteren Verlaufe der Prüfung ungeändert.

3. Die Messungen der Lichtstärke beginnen erst nach Einstellung der vollen Flammenhöhe und wenigstens halbstündigem Brennen. Bei genauen Ermittelungen werden sie nach 4, 5, 6 oder mehr Stunden wiederholt.

Die mangelhafte Brennfähigkeit mancher Petroleumsorten, insbesondere solcher mit hohem Gehalt an über 270° siedenden Teilen, zeigt sich gewöhnlich erst bei längerem Brennen. Die Lichtstärke nimmt bei derartig mangelhaften Petroleumsorten nach mehreren Stunden Brennens erheblich ab.

4. Den Verbrauch an Petroleum stellt man im allgemeinen durch Wägung der Lampe vor und nach Beendigung des Brennversuchs, nur bei genauer Bestimmung nach jeder photometrischen Messung fest. Man gibt außer der mittleren Lichtstärke und dem Gesamtverbrauch auch den Verbrauch pro Kerzenstunde an und beobachtet gleichzeitig die Höhe und das Gewicht der verkohlten Dochtschicht. Beobachtungen über Entwicklung von Geruch durch das brennende Petroleum werden gleichfalls notiert.

5. Bei besonders eingehender Prüfung eines Petroleums ist durch eine Destillationsprobe desjenigen Teiles des Petroleums, welches nach dem Verbrennen der Hälfte des Öles in der Lampe zurückbleibt, noch ein Urteil über die gleichmäßige Zusammensetzung des Öles vor und nach dem Brennen herbeizuführen.

6. Als Lichteinheit dient bei den Brennversuchen in Deutschland die Hefner - Alteneck - Amylacetatlampe, deren Flamme bis zur vorgeschriebenen Höhe eingestellt wird. Der Arbeitsraum ist sorgfältig zu lüften, wenn die Lichtemission dieser Lampe nicht schwanken soll. Wo elektrischer Strom und die erforderlichen Meßapparate vorhanden sind, benutzt man als Normale eine elektrische Glühlampe von 10 HK, deren Kerzenstärke von Zeit zu Zeit mit der Hefnerlampe verglichen wird. — Um für den internationalen Gebrauch die Rechnungen zu vereinfachen, ist von dem Bureau of Standards in Washington eine von Amerika, England und Frankreich angenommene internationale Lichteinheit festgesetzt worden, die von Deutschland trotz der Anerkennung des Bedürfnisses für eine derartige Größe abgelehnt wird. Die Umrechnung gestaltet sich folgendermaßen:

1 internationale Kerze = 0,104 Carcel.
1 - - = 1,11 Hefner-Einheiten.
1 - - = 1 amerikanische Kerze.
1 - - = 1 Bougie décimale.

7. Ohne praktische Brennversuche können physikalische und chemische Prüfungen — bei normalen Siedegrenzen des Petroleums — nur dann Aufschluß über den Brennwert geben, wenn die Herkunft des Petroleums zweifellos feststeht.

8. Beispiele: Auf einem Stobwasserbrenner (14''') zeigte amerikanisches Whater White-Petroleum nach der 1. Stunde 18,8, nach der 3. Brennstunde 18,7 Hefnerkerzen Lichtstärke. Für kaukasisches Nobelpetroleum waren die entsprechenden Lichtstärken 14,9 und 14,7 HK. Der Rückgang der Leuchtkraft, der fast bei allen Brennversuchen eintritt, soll von einer Fraktionierung des Öles im Docht herrühren.

Auf einem Patent-Reform-Rundbrenner, der sich von dem meistens benutzten Kosmosbrenner durch ein zweites, im Dochtrohr konzentrisch angebrachtes Rohr und durch einen eigenartig eingezogenen Zylinder unterscheidet, wodurch lebhafte Verbrennung bewirkt wird, zeigte dasselbe Whater White 21,7 bzw. 21,3 HK und Nobelpetroleum 18,2 bzw. 18,2 HK. Der Verbrauch war pro Stunde und HK für Whater White beim Stobwasserbrenner 2,81, beim Patentreformbrenner 2,71, für Nobelpetroleum 3,24 bzw. 2,90. Zu beachten ist aber, daß Whater White wesentlich teurer ist als Nobelpetroleum, und daß dieses mehr mit dem gewöhnlichen amerikanischen Standard-Petroleum in Wettbewerb tritt.

Handelt es sich darum, für eine neue Leuchtölsorte die passendste Lampenkonstruktion herauszufinden, so zieht Prößdorf (loc. cit.) die gebräuchlichsten Handelskonstruktionen der Lampen heran und führt demnach 28 Brennversuche auf 14'''- (den verschiedenen, im Handel befindlichen) Rundbrennern, 2 auf 15'''- Flachscheibenbrennern und 1 auf 15'''-Flachbrenner aus. Demgegenüber schlägt Kißling vor, sich mit zwei Brennertypen zu begnügen, einem für kohlenstoffärmere (pennsylvanische) und einem für kohlenstoffreichere (russische) Öle.

XI. Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Das Leuchtpetroleum ist im doppelten Volumen absolutem Alkohol, meistens auch in noch geringeren Mengen Alkohol bei Zimmerwärme leicht löslich. Nach Kisinman (Dingl. Polyt. Journ. 1895, Bd. 297, Heft 2; Chem. Rev. 1897, Heft 12 und 13) mischen sich sogar sämtliche Erdölfraktionen bis zum spez. Gew. 0,835, d. i. fast die meisten Leuchtpetroleumsorten, in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol.

XII. Unterscheidung von Petroleumsorten nach ihrer Herkunft.

Da es manchmal von Wert sein kann, die Herkunft eines Leuchtöles festzustellen, haben sich verschiedene Forscher mit dieser Frage beschäftigt.

1. Versetzt man 2—3 ccm amerikanisches Petroleum mit einem Tropfen Brom, so tritt fast augenblicklich Entfärbung ein, während alle anderen Öle längere Zeit rot gefärbt bleiben. Deshalb versuchen Utz (Petrol. 2, 43; 1906), Weger (ibid. 101), Graefe (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1580; 1905) durch die Bestimmung der Brom- oder Jodzahl

einen Anhalt für die Herkunft des Petroleums zu erhalten. So fand Graefe für Solaröl die Jodzahl 80, für russisches Petroleum 0—1,6, amerikanisches 5,5—16,5, galizisches 0,1, Wietzer Petroleum 0,7. Öle verschiedener Provenienz ergaben nach Utz folgende Bromzahlen:

Tab. 15.

Herkunft des Petroleums	Bromzahl
Russisches Petroleum	0,72—0,8
Rumänisches -	0,56—0,8
Österreichisches -	0,88
Galizisches -	1,44
Pennsylvanisches -	2,0
Petroleum Arclight	2,56

2. Eine von Molinari und Fenaroli (Ber. 41, 3704; 1908) angegebene Methode zur Kennzeichnung der verschiedenen Petroleumsorten mit Hilfe des durch Ozon erhaltenen Niederschlages hat wohl mehr theoretisches als praktisches Interesse.

3. F. Schwarz (Mitteilungen **1909**, 25) faßt die bisher bekannten Merkmale zur Unterscheidung verschiedener Petroleumsorten nach ihrer Herkunft zusammen. Hohe Jodzahl (über 6) und spez. Gewicht nicht wesentlich über 0,802 deuten auf amerikanisches Petroleum. Niedrige Jodzahl und spez. Gewicht über 0,815 lassen auf russisches Petroleum schließen, doch könnte dann auch rumänisches und deutsches in Betracht kommen. Das russische Leuchtöl unterscheidet sich von den beiden letztgenannten Sorten durch größere Kältebeständigkeit, da es noch bei — 25° klar fließend ist, während jene bei dieser Temperatur infolge von Paraffinabscheidung getrübt oder sogar salbenartig sind. Für die Unterscheidung von rumänischem und deutschem Leuchtöl hat man keine charakteristischen Merkmale. Letzteres kommt allerdings hauptsächlich nur in der Nähe der Erzeugungsstätte zur Verwendung, hat deshalb auch nur lokales Interesse. Bei niedrigerer Jodzahl als 6 und einem spez. Gewicht von 0,808—0,815 kommen galizisches, rumänisches, deutsches Leuchtöl und von dem russischen das Meteorpetroleum in Betracht. Letzteres unterscheidet sich von den anderen durch das spez. Gewicht der karbürfreien Anteile und höheren Flammpunkt. Galizisches Petroleum besitzt gegenüber rumänischem und deutschem noch geringere Kältebeständigkeit und einen Flammpunkt von 26—32°.

4. Ein bequemes Mittel zur Unterscheidung verschiedener Petroleumsorten gibt Arragon (Chem.-Ztg. **33**, 20; 1909) an. Es werden Gemische von amerikanischem und österreichischem Leuchtöl in den Handel gebracht, die als echt amerikanisches Petroleum deklariert werden, da dies sich größerer Beliebtheit beim kaufenden Publikum erfreut. Schüttelt man ungefähr gleiche Teile von Leuchtöl und reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,4, durch Kochen mit etwas Harnstoff von salpetriger Säure befreit) ½ Min. kräftig um, so färbt sich amerikanisches Petroleum schön violett, während die Säure gelb wird, dagegen österreichisches,

galizisches und russisches Petroleum gelb, die Säure braun. Bei Gemischen der letztgenannten Petroleumsorten mit amerikanischem Öl färbt sich das Ganze zunächst schwach violett und schlägt nach 10—25 Sekunden lange Schütteln plötzlich in gelb um. So lassen sich schon 10 Proz. österreichisches Öl in amerikanischem nachweisen. Nach Versuchen von Graefe zeigen jedoch auch einzelne deutsche Petroleumsorten die charakteristische Rotviolettfärbung.

D. Putzöle aus Rohpetroleum.

Als Putzöle, die zum Reinigen von blanken und lackierten Maschinenteilen dienen, werden in der Regel entweder die etwa zwischen 100 und 150° oder die etwa zwischen 200 und 250° siedenden, in den wertvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Teile des Rohpetroleums benutzt, indessen finden Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen nach oben und unten in einer nicht unerheblichen Zahl von Fällen statt. Unter den ersteren benzinartigen Produkten finden sich z. B. öfter Produkte, welche, wie das gewöhnliche Petroleumbenzin, schon bei 70° zu sieden beginnen. Entsprechend ihren Siedegrenzen sind die Putzöle entweder in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol oder nur im doppelten Volumen Alkohol löslich. Solche Produkte, welche der Schmierölgrenze nahestehen, sind zum geringen Teil in 2 Volumen absolutem Alkohol löslich.

Je nach den Bedürfnissen der einzelnen Betriebe, dem besonderen Verwendungszweck, werden verschiedene Anforderungen an den Grad der Feuergefährlichkeit, die Farbe usw. gestellt. Verfälschungen mit anderen Ölen kommen bei der Billigkeit der Putzöle kaum in Frage und würden im übrigen, wie unter „Benzin", „Schmieröl" usw. beschrieben, gegebenenfalls nachzuweisen sein. Die spez. Gewichte der Putzöle werden wie diejenigen der übrigen Petroleumprodukte mittels amtlich geeichter Aräometer bestimmt. Die Flammpunkte werden, je nachdem leichter oder schwerer brennbare Produkte vorliegen, mit dem Abelschen oder dem unter „Schmieröl" beschriebenen Pensky-Martensschen Prober bestimmt. Etwaige andere zur Identitätsprüfung in Rücksicht auf bestimmte Lieferungsvorschriften oder Vorschriften für den Transport vorzunehmende Prüfungen werden gleichfalls nach den bei den übrigen Mineralölen üblichen Methoden ausgeführt. Hierher gehören Bestimmungen des Brennpunktes, des Flüssigkeitsgrades usw. Die Flammpunkte der über 200° siedenden Putzöle, welche wohl am häufigsten vorkommen, liegen, je nach der Höhe der Siedegrenzen, zwischen 70 und 155° im Pensky-Apparat (vereinzelt bei 38°), in der Mehrzahl jedenfalls unter 100°, zwischen 80 und 162° im offenen Tiegel. Von 12 zu statistischen Erhebungen über die Feuergefährlichkeit geprüften Putzölen siedeten nur 2 unter 100°. Die Flammpunkte dieser Öle lagen natürlich weit unter 0°.

Um Hautreizungen der Arbeiter bei Verwendung kreosothaltiger Öle (aus Braunkohlenteer) zu vermeiden, ist zu prüfen, ob das Putzöl

neutral, d. h. kreosotfrei ist. Zur Bestimmung des Kreosotgehalts schüttelt man 100 ccm Öl mit 100 ccm Alkalilauge von 6° Bé. 5 Min. lang. Die Volumabnahme gibt den Kreosotgehalt an.

Nach den Lieferungsbedingungen der preußischen Staatsbahnen soll das Putzöl bei einem spez. Gew. von 0,80—0,85 bei 20° klar, hell, schwach riechend, säure-, harz-, fett- und wasserfrei sein, muß Öle und Schmutzteile gut lösen und darf die Lackierung nicht angreifen.

E. Gasöle aus Rohpetroleum.

Die zur Gaserzeugung dienenden Gasöle werden durch Zersetzung in glühenden Retorten auf Ölgas verarbeitet oder dem Wassergas zwecks Karburierung zugesetzt; sie sind nicht nur aus dem Rohpetroleum, sondern auch aus dem damit verwandten Braunkohlenteer und Schieferölteer zu gewinnen. Sie sind hell- bis braungelbe, sehr dünnflüssige Öle, welche auf der Grenze zwischen Leuchtpetroleum und Schmieröl stehen, also etwa zwischen 200 und 400° sieden. Im doppelten Volumen Alkohol sind sie meistens zum größeren Teil bei Zimmerwärme löslich. Die vereinzelter vorkommenden niedriger siedenden Gasöle sind wie Petroleum im doppelten Volumen Alkohol leicht löslich.

Zwar lassen sich alle Mineralöle zur Gaserzeugung verwenden, d. h. durch Auftropfen auf glühende Flächen in Gas verwandeln, aber man benutzt zu diesem Zwecke natürlich nur solche Produkte, die sich als Leucht- oder Schmieröl nicht höher verwerten lassen. Bei der Ölgasbereitung läßt man das Öl in glühende Retorten tropfen, in denen es sich in Gas, Teer und Koks zersetzt, und zwar erhält man aus 1 kg Öl 500—600 L. Gas, 300—400 g Teer und 40—60 g Koks. Bei der Erzeugung von Wassergas aus Wasserdampf und glühenden Kohlen entsteht in der Periode des Warmblasens Generatorgas, mit dem man die mit Schamottesteinen ausgesetzten Vergasungsapparate (Karburatoren) heizt; läßt man in diese Karburatoren unter gleichzeitigem Einblasen von Wassergas Gasöl tropfen, so erhält man ein Gemisch von Wasser- und Ölgas, das genügende Leucht- und Heizkraft besitzt, um zur Vermischung mit Steinkohlengas zu dienen.

Seit der Einführung der Gasglühlichtbrenner und der Benutzung von Wassergas zum Betriebe stehender Motoren ist der Heizwert des Gases von weit größerer Bedeutung als sein Leuchtwert. Man hält deshalb ein Gasöl — ceteris paribus — für um so wertvoller, je mehr es durch seinen eigenen Heizwert den des karburierten Gases vergrößert. Wenn man auch den Heizwert direkt bestimmen kann, so ist damit der Karburierwert als solcher noch nicht genügend gekennzeichnet, da man nicht weiß, welcher Anteil des Heizwertes in das zu karburierende Gas übergeht. Spiegel (Journ. f. Gasbeleuchtung 1907, 45) schlägt deshalb vor, den Wert der Gasöle nach ihrem elementaranalytisch bestimmten Wasserstoffgehalt zu ermitteln. Jedoch fanden Roß und Leather (Journal of Gaslighting 1906, 825), daß diese Bewertungsmethode nicht ganz einwandfrei ist, da die Konstitution der Öle von Ein-

fluß auf ihren Karburierwert ist. Um ein einfaches Mittel zur Wertbestimmung zu haben, vergasen sie das Öl (15 ccm) auf einmal aus einer Retorte von 23 × 14½ × 12 cm Größe und messen die Temperatur mit Hilfe elektrischer Pyrometer; das erzeugte Gasvolumen und die durch rauchende Schwefelsäure absorbierbaren Bestandteile werden bestimmt, das Produkt beider ergibt den relativen Wert; als Vergleichswert wird dies Produkt bei einem Pennsylvania-Öl, bei 760° vergast, = 100 gesetzt.

Tab. 16.

Art des Öles	Vergasungs-Temperatur °C	a Vol. Gas von 1 Vol. Öl	b Schwere Kohlenwasserstoffe im Gas Proz.	Relativer Wert (= a . b)
Pennsylvanisches Öl	760	529,9	30,1	100,00
Russisches Öl	680	465,7	34,2	99,86
Russisches Öl (raffiniert)	680	429,0	31,8	85,53
Texas-Öl	610	325,0	30,1	61,25
Rumänisches Öl	760	459,7	28,6	82,43
Galizisches Öl	680	452,8	35,5	100,78

Versuche, die im Großbetriebe angestellt wurden, zeigten, daß man bei dieser Bewertung zu ähnlichen Resultaten kommt wie bei der Karburierung in der Praxis. Bei der Vergasung in der Retorte ist der in das Gas übergehende Wärmeanteil noch 5—10 Proz. niedriger als im Karburator.

Ein Schwefelgehalt macht das zum Karburieren zu verwendende Öl nicht unbrauchbar, da man nach der Reinigung des Gases nur wenig Schwefel zurückbehält. So ergab ein Öl mit 1 Proz. Schwefel nach der Vergasung nur ¼—⅓ g Schwefel pro cbm Gas.

Öl pro cbm Gas	427,6 g
Schwefelgehalt des für 1 cbm Gas verwendeten Öles	4,276 g
- pro cbm Gas	0,323 g.

Spezifisches Gewicht, Siedegrenzen und Flammpunkt werden zur allgemeinen Information über den Charakter der Öle oder für Identitätskontrolle nach den früher beschriebenen Methoden bestimmt. Der Wert der Gasöle wird in erster Linie, da die Prüfung auf Verfälschungen kaum in Frage kommt, nach ihrem Vergasungswert, d. h. Gasausbeute und Heizwert des gewonnenen Gases, beurteilt. Zu diesem Zwecke dienen kleine Versuchsgasanstalten, deren Einrichtung freilich mit nicht unerheblichen Kosten verknüpft und daher nur für größere Fabriken und andere mit großen Mitteln ausgestattete Institute in Frage kommt. Um auch mit kleineren Mitteln im Laboratorium den Vergasungswert eines Gasöles bestimmen zu können, hat Wernecke vor längerer Zeit einen Apparat konstruiert, bei welchem die Gas- und Teerausbeute von 100 ccm Öl bestimmt wird. Dieser Apparat ist von Helfers, Eisenlohr u. a. ausprobiert und sehr zweckentsprechend befunden worden, jedoch hat sich eine ganze Reihe von Technikern gegen die Brauchbarkeit des

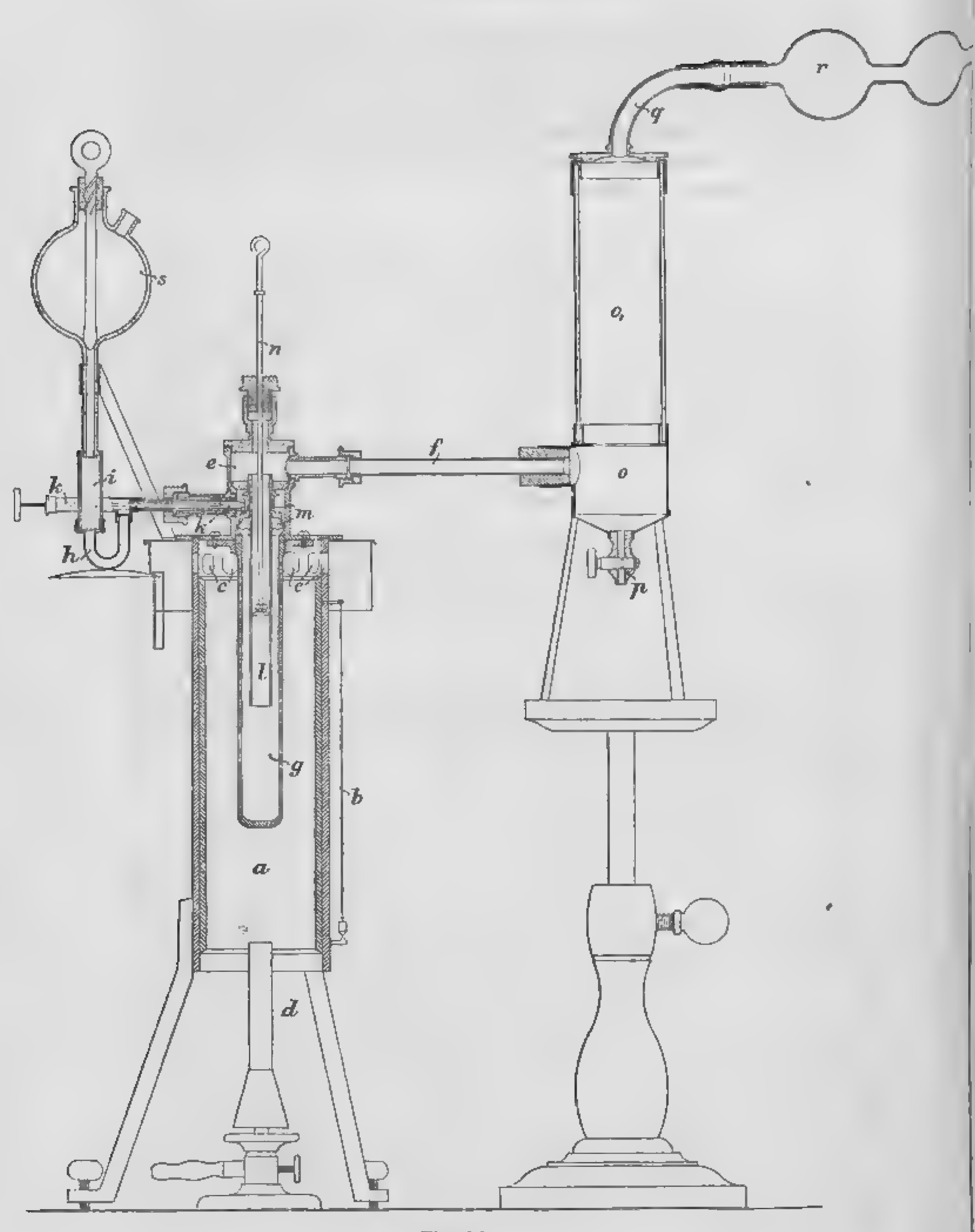


Fig. 92.

Werneckeschen Apparates ausgesprochen. Da der Apparat noch hier und da zur Wertbestimmung von Gasölen, z. B. auch für einzelne Eisenbahnverwaltungen benutzt wird, so sei er im nachfolgenden an der Hand von Fig. 92 kurz beschrieben.

Man gibt in den Hofmannschen Fülltrichter eine bestimmte Menge Öl hinein, das durch *i* und *h* in die Vergasungsretorte *g* gelangt. Durch Zurückwägen des Fülltrichters wird die vergaste Ölmenge bestimmt; durch das Nadelventil *k* wird das Zutropfen des Öles in die Retorte reguliert, so daß 10—30 Tropfen in der Minute vergasen. Das in der rotglühenden Retorte vergaste Öl gelangt durch *f* nach dem Teerabscheider $o\ o_1$ und von dem Kondensationsrohr *r* in den Gasometer. Die Retorte und der Teerabscheider werden zur Bestimmung der Koks- und Teerausbeute vor und nach dem Versuch gewogen. Die Vergasung ist normal, wenn das entweichende Gas braun, der Teer dunkel gefärbt ist; bei anormaler Vergasung ist der Teer hellbraun, das Gas weiß gefärbt.

In neuerer Zeit hat Hempel (Journ. f. Gasbel. **1910**, 53, 77, 101, 137, 155) umfangreichere Versuche angestellt. An Stelle der bisher benutzten Wertzahlen für die Gasöle setzt er eine „Effektzahl“, das Produkt aus oberem Heizwert und Gasausbeute. In Grenzen von $\pm$ 40° um die günstigste Vergasungstemperatur (745—790°) bleibt die Effektzahl konstant, denn obwohl mit der Temperaturverschiebung eine weitgehende Änderung der Gaszusammensetzung stattfindet, bleiben die Energieverhältnisse doch davon unberührt.

Die Mängel des Apparates von Wernecke, nämlich nicht genügend lange Strecken konstanter Temperatur, nicht ausreichende Erhitzungsdauer und streckenweise Überhitzung, sucht Hempel zu vermeiden. Er benutzt als Vergasungsofen (Fig. 93) eine liegende Retorte A von etwa 40 cm Länge, die durch mehrere mit Gas und Druckluft gespeiste Brenner auf $\pm$ 4° konstante Temperatur gebracht werden kann; zu deren Messung dient ein in einer Porzellankapillare befindliches Platin = Platinrhodiumthermoelement, das in einem Mannesmannrohr E in die Retorte eingelassen ist. Der Ölzufluß erfolgt durch einen in das Vergasungsrohr eingelassenen Stutzen F, in dem sich eine spiralige Verteilungsrinne befindet; diese wird von einem Ölsyphon gespeist, der mit einem doppelten Tropfer in Verbindung steht, so daß in dem zweiten Tropfer das Ölniveau stets konstant bleibt. Zum Zurückhalten des gebildeten Teeres dienen zwei Teerscheider, von denen der erste mit Glasperlen und Glaswolle beschickt ist, der zweite nur mit Glaswolle. Von dort gelangt das Gas in den Gasbehälter, von wo es zu den Analysen entnommen wird. Bei 750—800° gibt der Apparat von Hempel Werte, die sich mit den in der Praxis gefundenen decken; auch in der Zusammensetzung der Versuchsgase zeigen sich keine Abweichungen. Mit der Temperatur steigt die Gasausbeute, während der Heizwert abnimmt, so daß die Effektzahl ungeändert bleibt.

Auch mit einem etwas abgeänderten Werneckeschen Apparat hat Hempel gearbeitet, indem er das Gasentbindungsrohr gasdicht auf seinen Sitz durch eine Ringschraube preßte, wodurch vermieden wird,

daß Öl unvergast abdestilliert. Obwohl die Übereinstimmungen der Versuchsresultate auf diesem Apparat wesentlich besser sind als auf dem ursprünglichen Werneckeschen, so sind sie jedoch nicht ausreichend, da die Erzielung von Temperaturkonstanz unmöglich ist. Der abge-

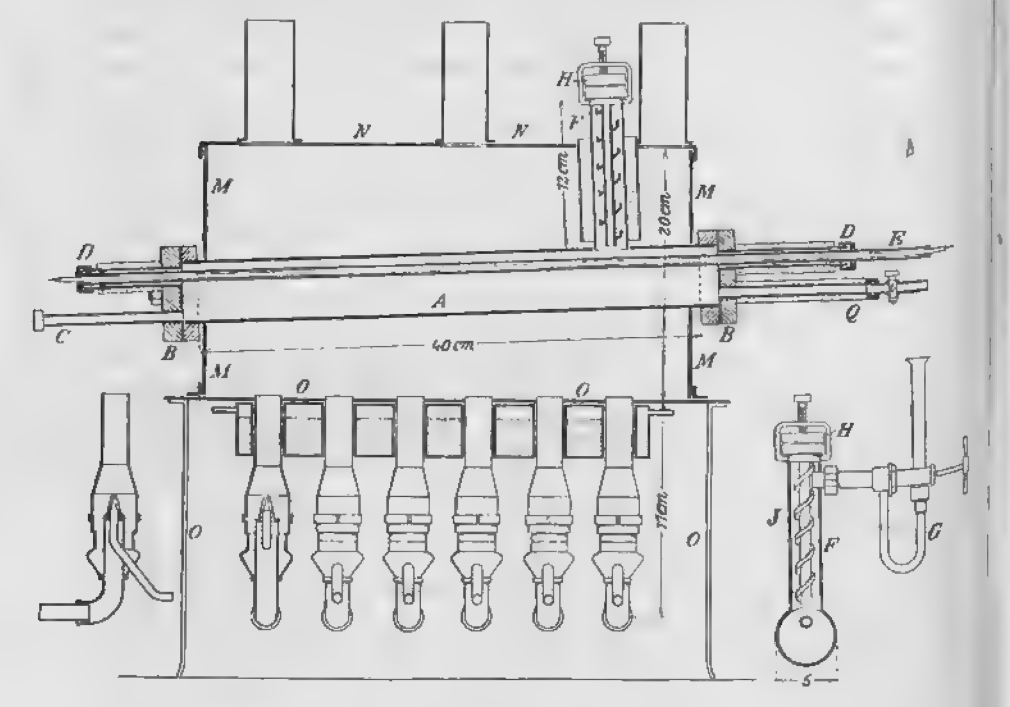


Fig. 93.

änderte Apparat besitzt insofern eine gewisse Brauchbarkeit, als er die relativen Unterschiede der Öle annähernd zum Ausdruck bringt; für exakte Bewertungen jedoch erscheint er wegen der Abweichungen von den Resultaten des Großbetriebes ungeeignet.

F. Transformatorenöle.

(Literatur: Holde, Mitteilungen 1904, 147.)

Die Transformatoren der elektrischen Kraftanlagen werden vielfach zur Kühlung und zur Vermeidung des Überschlagens von Funken zwischen den Drahtwicklungen, wie dies leicht bei feuchter Luft eintreten kann, in bedeckten Behältern vollständig in Öl eingestellt. Die Ölfüllung solcher Behälter beträgt oft mehrere Kubikmeter.

Das für Transformatoren benutzte Öl muß sorgfältig von Wasser und Mineralsäuren befreit sein, damit es gut isoliert und das Kupfer sowie die Baumwollumspinnung nicht angreift. Auch muß es möglichst

wenig verdampfbar sein, da es sich in den Transformatoren bis auf etwa 90° erhitzt und bei ziemlich großer Oberfläche benutzt wird. Einzelne Werke verlangen von Transformatorenölen z. B. Flammpunkte über 160° (offener Tiegel). Bei mehrstündiger Erhitzung auf 100° soll das Öl keine Zersetzungen oder Niederschläge an den kalten Wandungen zeigen, es soll auch in der Winterkälte, welcher der Transformator ausgesetzt ist (— 15°), noch bequem flüssig sein.

Meistens wird schweres Harzöl, wohl weil es billiger als Mineralöl ist, als Transformatorenöl benutzt; Harzöle mit einem Säuregehalt von höchstens 0,2 Proz. SO_3 und einem Flammpunkt von 155° im Apparat Pensky - Martens (s. S. 608) haben sich in der Praxis gut bewährt; sie zeigen keine harzartigen Ausscheidungen und besitzen bessere Isolationsfähigkeit als Mineralöle.

Indessen werden auch die hochsiedenden destillierten Öle des Rohpetroleums, d. s. Mineralschmieröle (deren nähere Beschreibung s. unter „Schmiermittel", S. 579), neuerdings für den vorliegenden Zweck nicht nur benutzt, sondern auch von namhafter Seite als besser geeignet bezeichnet. Ein Mineralöl vom fe. = 9,8, spez. Gew. = 0,8825, fp. Pensky = 185°, das nach 5stündiger Erwärmung auf 100° im Apparat von Holde (s. S. 604) 0,06 Proz., nach 2stündiger Erwärmung auf etwa 170° nur 1 Proz. Verdampfungsverlust gibt, hat sich z. B. als typisches Transformatorenöl nach den Feststellungen der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft zu Berlin bewährt. Nach Mitteilungen anderer Elektrizitätswerke sollen die für Transformatoren benutzten Mineralöle eine Zähigkeit kleiner als 8 bei 20° (Engler) haben. Da aber in Wirklichkeit weit zähflüssigere Harzöle zur Transformatorenfüllung benutzt werden und auch die als Transformatorenöle angebotenen Mineralöle meistens wesentlich zähflüssiger sind, so dürfte jene Angabe doch cum grano salis zu betrachten sein. Wahrscheinlich wird die Zähigkeit leichter Maschinenöle oder Spindelöle, 8—20 (Engler) bei + 20°, genügen.

Als Transformatorenöle gebraucht man nur sehr gut raffinierte Mineralöle, die also völlig säure-, harz-, schwefel-, fett- und wasserfrei sind; das spez. Gewicht soll möglichst unter 0,900, der Flammpunkt über 155° liegen. Die Verdampfbarkeit soll nach fünfstündigem Erwärmen des Öles auf 100° 0,2 Proz. nicht überschreiten.

Gerade die früher häufiger benutzten Harzöle zeigen erheblich stärkere Verdampfbarkeit bei 100° und 170° als zähflüssige und selbst leichtflüssige Mineralöle. Bei 100° zeigen nämlich schwere Harzöle nach 5stündiger Erhitzung 1—1½ Proz., Mineralöle (fe. = 6—44) nur 0,05 bis 0,10 Proz. Verdampfungsverlust. Bei 2stündigem Erhitzen auf 170° (Anilinbad) verdampfen von schweren Harzölen 5,6—7,4 Proz., von Mineralölen (fe. = 10—44) nur 0,5—1 Proz. Noch leichtflüssigere Mineralöle zeigen stärkere Verdampfung. Weit stärker verdampfen bei 100° die sehr leichtflüssigen Braunkohlenteeröle; sie erscheinen daher für vorliegenden Zweck nicht sehr geeignet. Bei Verwendung von Harzölen soll wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit darauf geachtet werden, daß die Transformatoren nicht warm werden.

Zwischen der Höhe des Flammpunktes, des Brennpunktes und der Größe der Verdampfbarkeit bei 100° bestehen nicht ganz regelmäßige Beziehungen. Mit wachsendem Flammpunkt (offener Tiegel) und Brennpunkt nimmt die Verdampfungsmenge in der Regel ab, während für den Pensky - Apparat, welcher schon geringe Dampfmengen empfindlich anzeigt, diese Beziehung nur in der geringeren Zahl der Fälle zutrifft.

Da Mineralöle bei längerer Erwärmung zu Zersetzung infolge von Oxydation und dadurch bedingter Abscheidung von asphaltartigen Stoffen neigen, ist es erforderlich, die zu benutzenden Öle auf den Grad ihrer Zersetzlichkeit zu prüfen. Wenn sich nämlich derartige Ausscheidungen auf den Spulen festsetzen und dadurch die Kühlung durch das Öl illusorisch machen, kann der Betrieb des Transformators ganz empfindlich gestört werden. Man erhitzt deshalb zweckmäßig etwa ½ kg Öl in zylindrischen Gefäßen unter Durchleiten von Sauerstoff 400 Stunden auf 90—100° oder 70 Stunden auf 130° und beobachtet, ob die Farbe des Öles wesentlich dunkler wird, und ob Trübung und Ausscheidung eines gelben bis braunschwarzen Niederschlags stattfindet, dessen Menge man durch Bestimmung der benzinunlöslichen Stoffe ermitteln kann. Auch sollen Baumwollbänder, die bei der Erhitzung in das Öl gehängt werden, keine Einbuße an Festigkeit infolge Freiwerdens von Säure aus dem Öl erleiden.

Die elektrische Prüfung des Transformatorenöles auf seine Brauchbarkeit als Isolationsmaterial (Elektr. Anzeiger durch „Organ für Öl- und Fetthandel" 1904, Nr. 54) erfolgt nicht durch Bestimmung seines Isolationswiderstandes, sondern durch Messung der Spannung, die notwendig ist, damit eine Ölsäule bestimmter Länge durchschlagen wird. In einem mit dem Probeöl gefüllten Gefäß von 200 ccm Inhalt und 3 cm Durchmesser wird eine Funkenstrecke angeordnet, und es wird die Spannung gemessen, bei welcher Funken überspringen. Die Tauchtiefe der Funkenstrecke muß bei den Versuchen immer dieselbe sein; die Funkenkugeln sollen glatt poliert sein. Wasser- oder Luftblasen und kleine Fasern beeinflussen in hohem Grade das Meßresultat.

Eine andere Methode (Chem. Rev. **16**, 232; 1909) besteht darin, daß man die Durchschlagsfestigkeit des Öles gegen Hochspannung zwischen zwei vertikal übereinander stehenden Stahlkugeln von 10 mm Durchmesser und 5 mm Abstand ermittelt. Das Öl wird auf 80° erwärmt und dann bei abnehmender Temperatur die Effektivwerte der Spannung ermittelt, für welche die 5 mm dicke Ölschicht kontinuierlich durchschlagen wird (s. Tab. 17).

Tab. 17.

Temperatur	Durchschlagsspannung
68°	50 000 Volt
59°	48 000 -
45°	45 000 -
34°	43 000 -
26°	40 000 -

Außer für Transformatoren werden sog. „Schalteröle" zur elektrischen Isolierung, insbesondere Verhütung der Funkenbildung bei Schaltern für Einschaltung sehr hoch gespannter Ströme benutzt. Für diese Zwecke müssen völlig wasser- und säurefreie und insbesondere sehr schwer verdampfbare, also erst bei starker Erhitzung entflammbare Öle benutzt werden. Man verwendet zweckmäßig dünnflüssige Öle (Viskosität bei 20° unter 10), damit das Öl schnell in die Unterbrechungsstelle einzudringen und den Lichtbogen zu löschen vermag.

G. Treiböle.

Als Kraftquelle für Explosions- und Preßluftmotoren verwendet man vorzugsweise Mineralöle.

Zum Antrieb von Kraftwagen dienen Explosionsmotoren und in der übergroßen Mehrzahl durch Benzin betriebene. Ein Automobilöl muß vor allem leicht verdampfen, d. h. ohne umständliche Vorwärmapparate bereits bei gewöhnlicher Temperatur so viel Gas geben, daß mit Luft gemischt das zum Betriebe des Motors erforderliche Explosionsgemisch ständig vorhanden ist. Diesen Anforderungen entspricht das Benzin mehr als alle anderen Treibstoffe. Von den verschiedenen Benzinen eignet sich am besten für Automobilantrieb das Leichtbenzin von den Siedegrenzen 80—100, höchstens bis 120°, während Schwerbenzin wegen seiner geringeren Einheitlichkeit, was in dem weiteren Bereich der Siedegrenzen (80—150°) zum Ausdruck kommt, sich als weniger geeignet erweist. Wenn trotzdem auch höher siedende Benzine für Lastautomobile und Automobilomnibusse Verwendung finden, so hat dies in wirtschaftlichen Erwägungen seinen Grund; im übrigen wird auch bei der Vergasungseinrichtung auf solche Vervollkommnung hingearbeitet, daß auch schwerere Benzine vollständig und gleichmäßig verbrannt werden können.

Die Versuche, statt des Benzins das etwa um die Hälfte billigere Leuchtpetroleum zu verwenden, haben noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt, wobei besonders die bis 300° siedenden schweren Anteile Komplikationen hervorrufen.

Das ebenfalls und z. T. mit Erfolg in die Automobiltechnik eingeführte Benzol, Naphthalin, in Aceton gepreßtes Acetylen usw. seien in diesem Zusammenhange nur kurz erwähnt.

Über Treibmittel für Dieselmotoren berichten Rieppel (Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure **1907**, 613) und Kutzbach (ibid.). Geeignet für diese Zwecke sind nicht nur Erdöldestillate, wie Petroleum, Gasöl, Solaröl, weniger paraffinreiche Braunkohlenteeröle und dergl., sondern es können auch die Rohöle selbst Benutzung finden, da deren harzige und hochsiedende Teile durch die heiße Preßluft im Explosionszylinder völlig verbrannt werden.

Eine Einschränkung der Dieselmotoröle nach ihrem Flüssigkeitsgrad ist nicht erforderlich, da durch Änderung des Einblasedruckes, der

Regulatorstellung oder der Zerstäuberplatte der thermische Wirkungsgrad sich der Viskosität anpassen läßt.

Der Flammpunkt der Öle kommt nur insofern in Betracht, als die beim Lagern und Transport notwendige Rücksicht auf die Feuergefährlichkeit es erfordert. Außerdem kann die Bestimmung des spez. Gewichts, der Brennpunkt und die Siedeanalyse als Identitätsprobe Wert besitzen, für die Beurteilung der Brauchbarkeit sind diese Konstanten belanglos.

Der Heizwert ist insofern von Bedeutung, als Öle mit höherem Heizwert auch einen größeren Gehalt an nutzbarer Energie im gleichen Raumteil Öl enthalten.

Feste Bestandteile dürfen nicht zugegen sein, da sie leicht zu Verstopfung von Rohrleitungen und Ventilen Anlaß geben können.

Der Kreosotgehalt darf in Dieselmotorölen 12 Proz. nicht übersteigen, da er sonst den Heizwert des Öles herabsetzt und bei sehr hohem Gehalt Verschmutzung der Maschine verursachen kann. Ebenfalls ist der Schwefelgehalt der Öle für die motorische Leistung an sich belanglos, doch wird ein schwefelärmeres Öl wegen der geringeren Angreifbarkeit der Auspuffrohre durch saure Dämpfe vorgezogen.

Der Gehalt an Steinkohlenteerölen soll 25 Proz. nicht übersteigen, wenn regelmäßiger Gang des Motors statthaben soll; nur bei starker Erwärmung des Kompressionsraumes lassen sich auch reine Steinkohlenteeröle im Dieselmotor vollständig verbrennen.

H. Heizöle (Masut, Astatki).

(Literatur: Zaloziecki - Lidow, Naphtha **1904**, Nr. 21, 22.)

Seit einer Reihe von Jahren haben flüssige Brennstoffe immer mehr an Bedeutung neben festen Heizmaterialien gewonnen. Man verwendet zu Heizzwecken, besonders natürlich in ölreichen Ländern, Rohöle, flüssige Rückstände der Erdöldestillation von geringerem Werte (Masut), Abfallteere, billige Braunkohlenteeröle und dergl., und zwar findet die Ölfeuerung Verwendung zur Heizung von Lokomotiven, Schiffsmaschinen und in vielen anderen Zweigen der Technik. Die flüssige Feuerung hat den Vorzug, keine Asche und Schlacken zu bilden, eine reine rußfreie Flamme zu geben, die Heizflächen nicht zu verunreinigen und damit bessere Wärmeübertragung zu erzielen, und bietet noch andere Vorteile.

Da sich Öle und die Produkte ihrer Verarbeitung, selbst Säureharze in Verdünnung mit Schwerbenzin in geeigneten Apparaten mit ziemlich gleichem Erfolg zu Heizzwecken verwenden lassen, kann sich die Untersuchung des Materials auf die Bestimmung des Heizwertes beschränken. Für den Identitätsnachweis dürfte die Bestimmung des spez. Gewichts und die Siedeanalyse genügen, für den Grad der Feuergefährlichkeit die Ermittelung des Flammpunktes. Für russischen Masut schlägt Lidow noch folgende Prüfungen vor, die sich jedoch meistens erübrigen werden:

Wassergehalt, Zähigkeit, Erstarrungstemperatur, Schwefel- und Säuregehalt, Sand, Asche, Schwefelsäure und Alkalien.

Die Bestimmung des Heizwertes erfolgt in der Berthelot-, Kröker- oder Mahlerschen Bombe (siehe Bd. I, S. 302), jedoch kann auch eine Berechnung des Wertes aus der Elementaranalyse mit Hilfe der von Mendelejeff angegebenen Formel erfolgen:

$$Q = 81\,C + 300\,H - 26\,(O - S)$$

Da für die Heizwertbestimmung der Wasserstoffgehalt von ausschlaggebender Bedeutung ist, glüht Lidow 1 g Substanz ½ Stunde lang mit Magnesium, wobei sämtliche Elemente mit dem Metall Verbindungen eingehen (Carbid, Oxyd, Nitrid usw.), während der Wasserstoff allein gasförmig bleibt und volumetrisch bestimmt werden kann.

J. Staubbindende Fußbodenöle.

Um die Entwicklung des Straßenstaubes wirksamer zu hemmen, als dies durch Wasserbesprengung möglich ist, hat man die Imprägnierung der Straßenoberfläche mit Teer oder Öl versucht; die Wirkung beruht auf dem äußerst langsamen Verdunsten der schweren Anteile, der Oxydationsfähigkeit unter Bildung asphaltartiger Produkte und auf dem Desinfektionsvermögen. Der Teer wird heiß auf die Straße gebracht und durch Bürsten automatisch in die Straße hineingebürstet, oder man benutzt unter Zusatz emulsionsbildender Stoffe hergestellte Mischungen von Öl und Wasser (z. B. Westrumit). Als geeignetes Material zur Staubverhütung dienen Rohöle, schwere Asphaltöle, Abfallöle, Teere, flüssige Asphalte und dergl.; nach Raschig neuerdings ein Gemisch von Teer und Ton, sog. Kiton.

Die Bekämpfung der Staubplage in Buchdruckereien und Schriftgießereien wird seit einigen Jahren in der Weise gehandhabt, daß man die Fußböden regelmäßig ölt, da bei einem Anstrich mit einem nicht trocknenden Öl der auf den Boden gelangende Staub dort festgehalten und, ohne aufzuwirbeln, durch trockenes Kehren beseitigt werden kann; jedoch wird dies Verfahren teilweise von der Praxis bekämpft, weil die Ölung teuer sei, teils nutzlos und teils direkt gefährlich, da durch die Ölung der Fußboden schlüpfrig wird und leicht zu Unfällen Anlaß geben kann.

Eine ganze Reihe von Fußbodenölen des Handels wurde daraufhin von R. Heise (Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **1909**, Bd. 30, Heft 1) untersucht, wobei festgestellt wurde, daß sogen. wasserlösliche Öle (siehe S. 655), die vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt werden, nicht empfehlenswert sind. Von den wasserunlöslichen Ölen, die unmittelbar auf den Fußboden aufgetragen werden, erfüllen dünnflüssige reine Mineralöle am besten den gewünschten Zweck. In den untersuchten wasserunlöslichen Ölen fanden sich teils reine Mineralöle mit Farb- und Riechstoffzusätzen, teils Mischungen von Mineralöl mit fettem Öl (Leinöl,

Rüböl, Lanolin) sowie Riechstoffen, Farbstoffen und Desinfektionsmitteln.

Ein Zusatz von Riechstoffen, wie er in einzelnen Fußbodenölen nachgewiesen wurde, ist nicht erwünscht, im Falle von Nitrobenzol vom gesundheitlichen Standpunkt aus sogar zu verwerfen. Künstliche Färbung ist für die Wirkung eines Öles als Staubbindemittel wertlos; ebenso kann auch ein Zusatz von fettem Öl als zweckwidrig betrachtet werden, da es Anlaß zur Bildung klebriger Abscheidungen und zu dadurch bedingter Unreinlichkeit des Bodens geben kann.

Das zur Ölung von Holz- und Linoleumfußboden verwendete Öl soll reines Mineralöl sein, zur Vermeidung des Abfettens und von zu großer Schlüpfrigkeit eine spez. Zähigkeit von 30—40 bei 20° besitzen; ferner soll es im Verlauf einiger Wochen keine klebrigen Abscheidungen geben. Zur Entscheidung dieser Frage breitet man 1 ccm Öl in einer flachen Glasschale von etwa 9 cm Durchmesser und 1 cm Randhöhe aus und setzt es dann vier Wochen der Luft und dem Licht aus. Nach dieser Zeit müssen das Öl und etwa vorhandene Abscheidungen sich durch Zusammenschaben mit einem Kartonblatt leicht entfernen lassen; zähe, fest am Boden des Glases haftende Schichten dürfen nicht vorhanden sein.

K. Paraffinmassen aus Rohpetroleum.

In den Rückständen der Petroleumdestillation sind je nach der Herkunft der Öle schwankende Mengen Paraffin enthalten, z. B. in den Residuen rumänischer Öle 0,5—18 Proz. Da das Paraffin zunächst in der Form des amorphen Protoparaffins vorliegt, das selbst nach Abkühlung nicht durch Druck vom Öl zu trennen ist, muß Destillation vorgenommen werden, bei der das Paraffin in die krystallinische Form übergeht. Die Entparaffinierung der Destillate geschieht dann durch wiederholtes Abkühlen und Abpressen in Filterpressen, sodann in hydraulischen Pressen und Ausschwitzen der letzten Ölanteile in den sogen. Schwitzkammern. In letzter Zeit sind die hydraulischen Pressen durch die Verwendung von Preßschwitzrohren entbehrlich geworden.

Unter „Paraffinmassen“, „Paraffinschuppen“ usw. versteht man feste, meist schuppige und mehr oder weniger stark durch noch anhaftendes Öl gefärbte Massen von Paraffin aus Rohpetroleum, Braunkohlenteer und anderen bituminösen Körpern; sie stellen das Rohmaterial dar für die Herstellung der Kerzenparaffins, für das Paraffinieren der Zündhölzer, für Isolationsmaterial der elektrotechnischen Industrie usw. In kaltem absoluten Alkohol sind sie nur in minimalen Mengen löslich.

Die zur Kerzenfabrikation dienenden Paraffinmassen schmelzen nahe bei 50°: es kommen aber auch weichere, bis nahe bei 30° schmelzende Paraffinmassen, sog. Weichparaffinmassen, in den Handel. Diese werden durch kaltes Abpressen der leichteren Öle erhalten und dienen zu Imprägnierungszwecken oder, sofern sie nicht zu niedrig schmelzen, als Zusätze zu hartem Kerzenparaffin. (Über physikalische Prüfungen von Paraffinmassen s. S. 561 ff.)

Hier mag nur kurz erwähnt werden, daß sich zur Untersuchung dieser Stoffe auf ihren Gehalt an wirklichem Paraffin das Verfahren von Engler-Holde (Mitteilungen 1898, 97) bewährt hat. Zur Untersuchung werden 0,5 bis 1 g Substanz im 20—25 mm weiten Reagenzglas in Äthyläther unter Vermeidung von Ätherüberschuß gelöst. In der Lösung wird mit der gleichen Menge absol. Alkohol bei — 20 bis — 21° in der S. 486 beschriebenen Weise das Paraffin gefällt. Bei zu breiiger Beschaffenheit wird der Masse zwecks besserer Filtration noch etwas gekühlter Alkoholäther zugesetzt. Im Filtrat der ersten Fällung ist stets nach Abdampfen des Lösungsmittels nochmals der Paraffingehalt zu ermitteln.

Für Weichparaffinmassen, welche mehr als Abfallprodukte anzusehen sind, gibt das Verfahren nur angenäherte Vergleichswerte, da die Weichparaffine noch bei — 20° in Alkoholäther erheblich löslich sind.

Außer dem Gehalt an Paraffin ist in den Paraffinmassen noch ein etwaiger Gehalt an mechanischen Verunreinigungen, Wasser oder Verfälschungen nach den anderweitig beschriebenen Verfahren festzustellen.

Die gußfertigen Kerzenparaffine werden nach den unter „Kerzenmaterialien" beschriebenen Methoden geprüft. Hinzuzufügen wäre, daß man einen Gehalt an Weichparaffin sowohl in diesen Massen als auch in den fertigen Kerzen vergleichsweise, nachdem man die Stearinsäure durch Ausschütteln mit Alkali entfernt hat, durch fraktioniertes Fällen der härteren Paraffine durch 94 proz. Alkohol in ätherischer Lösung bei + 20° nach Holde ermitteln kann (Mitteilungen 1902, 241). Hiernach werden 2 g stearinsäurefreies Paraffin im Meßzylinder in 20 oder 30 ccm Äther gelöst und mit 30 bzw. 40 ccm Alkohol bei + 20° gefällt. Es werden dann die Mengen und Schmelzpunkte des gefällten und gelösten Paraffins bestimmt.

Es wird in der Technik lieber transparentes als opakes Paraffin benutzt; man glaubt, daß Transparenz allein schon ein Beweis der Güte sei, da transparentes Paraffin ölfrei sein soll. Nach Versuchen von Singer (Chem. Rev. 16, 202; 1909) zeigt bei dem Holdeschen Verfahren selbst vollkommen transparentes Paraffin einen Ölgehalt, der in manchen Fällen bis zu 2 Proz. beträgt, während nach der in England geübten Redwoodschen Methode, bei der das Paraffin zwischen Leinentüchern und Filtrierpapier kalt gepreßt wird, das Öl nur etwa $1/3$ oder $1/4$ des durch Alkoholätherfällung gefundenen beträgt. Singer schlägt deshalb vor, einen nach Holde ermittelten Ölgehalt von 2—$2\frac{1}{2}$ Proz. als handelsüblich zu erklären.

Ein etwaiger Schwefelgehalt des Paraffins, der bei einigen aus javanischen Erdölen erhaltenen Handelssorten vorkommen soll und beim Abtropfen der Kerzen zu Schwärzung der silbernen Leuchter Anlaß geben kann, wird qualitativ dadurch ermittelt, daß man in das auf etwa 170° erhitzte Paraffin eine blanke Silbermünze oder ein Kupferblech eintaucht. Bei Gegenwart von Schwefel tritt Schwärzung der Metalle ein. Von anderer Seite wird behauptet, daß der Schwefelgehalt erst bei der Reinigung in das Paraffin gelangt, weil die zum Raffinieren benutzten Blutlaugensalzrückstände Sulfide enthalten.

Über die Unterscheidung des Paraffins aus Erdöl von dem aus Braunkohlen- und Schieferteer siehe S. 563.

Sonstige Prüfung von Kerzenparaffin auf Harz, Biegeprobe usw. siehe S. 563 und 566.

L. Teer- und pechartige Destillationsrückstände.

(Petroleumteer, Petroleumasphalt, Petroleumpech.)

Außer den vorgenannten Ölen und Paraffinmassen aus Rohpetroleum kommen noch dunkle Rückstände der Dampfdestillation von Rohpetroleum in den Handel, welche zur Asphaltherstellung, Verarbeitung auf dunkle Schmieröle oder Wagenfette, Walzenschmieren, Isolationsmaterial, Imprägnieren von Dachpappe usw. dienen; als Schmiermittel sind die Rückstände geeignet, sofern sie noch teerartig dickflüssig sind, wie z. B. die Marke „Cyklop-Zylinderöl", oder sofern sie beim Erhitzen auf dem Wasserbad flüssig werden und bei der Krack - Destillation noch erhebliche Mengen Schmierölteile (über 50 Proz.) abgeben. Die Untersuchung dieser Rückstände, welche unter der Bezeichnung „Erdölpech" oder „Erdölasphalt" „Goudron" in den Handel gelangen, kommt vielfach in Rücksicht auf die Verzollung in Frage.

Diejenigen Rückstände nämlich, welche dunkle Farbe und zugleich höhere Dichte als 1,00 besitzen, also nach einstündiger Eintauchung in Wasser von 15° untersinken und aus dem Englerschen Viskosimeter bei einviertelstündigem Erwärmen auf 45° nicht oder nur tropfenweise oder so ausfließen, daß der Ausflußstrahl nach 10 Sekunden aufhört, sind zollfrei zu belassen, alle anderen dagegen als Mineralöle nach Maßgabe der Vorschriften mit 10 M. für 1 dz zu verzollen. Letztere Rückstände geben bei der Destillation, wie oben angedeutet, noch erhebliche Mengen Schmieröldestillate. Deshalb dienen sie auch, in dünneren Schmierölen aufgelöst, zur Herstellung ganz brauchbarer Eisenbahnöle.

Zur Herbeiführung einer einheitlichen Terminologie der pech- und asphaltartigen Stoffe empfiehlt es sich, den Namen „Asphalt" für diejenigen Produkte vorzubehalten, die sich in der Natur vorgebildet finden und höchstens geringe, kaum nachweisbare Zusätze von Mineralölen und dergl. zwecks besserer technischer Verwendung enthalten. Die als geringer wertig angesehenen Ersatzstoffe, die erst bei der Verarbeitung von Naturprodukten entstehen, sind als „Kunstasphalt" oder noch besser je nach ihrer Herkunft als Peche, z. B. Erdölpech, Fettpech, Braunkohlen-, Steinkohlenteerpech, zu bezeichnen.

1. Die Prüfung der Zähigkeit.

Pechartige Rückstände sind zur Prüfung im Englerschen Apparat bei 45° wegen der diesen Versuchen anhaftenden Fehlerquellen und großen Unbequemlichkeiten wenig geeignet. Man wird daher die zolltechnische Prüfung unter Hinzuziehung zuverlässiger, bequem auszuführender

Schmelzproben und des spez. Gew. (s. unter II. und III.) auf sicherere Grundlagen stellen müssen. Löslichkeit in Benzol, einfache Destillationsprobe über freier Flamme in einer Glasretorte unter Bestimmung der Art und Menge der Destillate geben neben den genannten einfachen physikalischen Proben geeignete Handhaben zur Kennzeichnung des technischen Wertes der pechartigen Erdölrückstände.

II. Schmelzpunktsbestimmung.

Für die Beurteilung der Verwendbarkeit eines Erdölpechs oder Asphalts, wie verwandter Rückstände der Destillation von Teeren und Fetten ist die Kenntnis des Schmelz- oder Erweichungspunktes von Wichtigkeit; je höher dieser Schmelzpunkt liegt, um so weniger wird das Pech als Schmiermittel für Heißwalzenflächen und zur Herstellung von gewissen Lacken oder als Bauasphalt geeignet sein. Andererseits werden für Straßenpflasterung in heißeren Gegenden auch höher-schmelzende Asphalte verlangt. Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden (s. Hippol. Köhler, Asphalte), wie vielfach die Anforderungen, je nach den besonderen Verwendungszwecken, hier wechseln. Zur Schmelzpunktsbestimmung von Pechen benutzt man das von G. Kraemer und C. Sarnow vorgeschlagene Verfahren (Chem. Industrie **1903**, Nr. 3), das sich wegen seiner leichten Handhabung und guten Übereinstimmung bei Wiederholungsversuchen gut bewährt hat (Beschreibung s. Bd. III, S. 461). Von einer größeren Zahl von Erdölpechen verschiedener Herkunft (russische, deutsche, galizische) zeigten nach Versuchen von F. Schwarz diejenigen, welche sich bei Zimmerwärme noch mit dem Glasstab etwas bewegen ließen, den Schm. 25—40°, die übrigen gänzlich starren Proben zeigten den Schm. über 40° bis zu 80°. Das Kraemer-Sarnowsche Verfahren liefert zwar scharf begrenzte Zahlen, aber diese weichen naturgemäß von den nach anderen Verfahren, z. B. der gewöhnlichen Kapillarmethode, erhaltenen oft sehr ab, wie nachfolgende Zahlen zeigen.

Tab. 18.

Material	Schm. nach Kraemer-Sarnow	in der Kapillare
Ceresin (?)	52°	47—53°
Bienenwachs	55,5°	61,5—63,5°
Paraffin	46°	45—48°
Kolophonium	67—67,5°	ganz unscharf
Asphalt, gereinigt (hart)	51,5—52°	-
Asphalt B, glashart	82°	-
Petroleumrückstand aus Elsasser Erdöl	105°	

Es ist neuerdings versucht worden, die Tropfpunktsbestimmung nach Ubbelohde, wie sie für konsistente Fette (S. 649), Vaseline, Ceresine usw. gehandhabt wird, an Stelle der Schmelzpunktsbestimmung zu setzen, jedoch hat eine allgemeine Einführung der Methode noch

nicht stattgefunden. Da das Abtropfen des auf seinen Schmelzpunkt erhitzten Peches aus dem Ubbelohdeschen Apparat unter seinem Eigengewicht stattfindet, bei der Kraemer-Sarnowschen Methode aber unter dem fast 35mal schwereren Überdruck des Quecksilbers, so lassen sich nach dem neueren Verfahren die Unterschiede, besonders bei niedrig erweichenden Pechen, besser zum Ausdruck bringen.

III. Spezifisches Gewicht.

Will man nur ermitteln, ob das spez. Gew. eines Asphalts oberhalb oder unterhalb 1,0 liegt, so läßt man einen Tropfen der in größerer Menge gut durchgeschmolzenen, aber nicht überhitzten Asphaltmasse in ein mit destilliertem Wasser von + 15° gefülltes Becherglas fallen und beobachtet, ob der 1 Stunde im Wasser verweilende Tropfen zu Boden fällt oder schwimmt. Luftbläschen müssen sorgfältig mit einer Feder entfernt werden.

Zur genauen Bestimmung des spez. Gewichts von Goudron oder Asphalt wägt man ein mit Wasser gefülltes, 10 ccm fassendes Pyknometer (p). bringt dann eine abgewogene Menge Asphalt (m) hinein, füllt mit Wasser auf und bestimmt das Gewicht des jetzt mit Asphalt und Wasser gefüllten Pyknometers (p_1). Dann stellt $p - (p_1 - m)$ das Volumen des durch den Asphalt verdrängten Wassers dar, und man berechnet das spez. Gew. des Asphalts nach der Formel:

$$s = \frac{m}{p + m - p_1}.$$

Einen einfachen Apparat zur Bestimmung des spez. Gewichts von Asphalt sowie anderer beim Erstarren sich zusammenziehender Materialien (Paraffin, Wachs und dergl.) hat Sommer konstruiert, beschrieben von Graefe (Petrol. 5, 266; 1909). Um das 10 ccm fassende zylindrische Gefäß vollständig mit der zu untersuchenden Substanz zu füllen, was wegen der Kontraktion beim Erstarren früher Schwierigkeiten bereitete, wird auf das Meßgefäß ein sog. verlorener Kopf aufgegossen, ein aus der Metallgießerei entlehntes Hilfsmittel. Nach dem Erstarren in einem Bad von bekannter Temperatur wird der Überschuß an Substanz entfernt, und man kann dann das spez. Gewicht entweder durch Wägung feststellen oder durch ein passend kalibriertes Aräometer, an dem man das Pyknometergefäß anhängt.

IV. Paraffingehalt.

Da die Reinabscheidung des Paraffins aus Erdölrückständen wegen der mit ausfallenden färbenden und harzigen Bestandteile Schwierigkeiten bereitet, raffiniert man nach F. Schwarz in folgender Weise:

10 g Pech werden mit 7 ccm konz. Schwefelsäure so lange unter ständigem Umrühren auf 180° im Ölbade erhitzt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Dann setzt man 40 g Tierkohle zu,

pulverisiert nach dem Erkalten und extrahiert im Soxhletapparat mit bis 50° siedendem Benzin. Nach dem Verdunsten des Benzins hinterbleiben hellfarbige Rückstände, in denen der Paraffingehalt nach S. 486 bestimmt wird; die Berechnung des letzteren erfolgt nicht auf Benzinextrakt, sondern auf ursprüngliches Pech.

V. Nachweis fremder Teere, Peche und Asphalte in Erdölpechen.

a) Erkennung von sog. Fettpechen.

Ebenso wie die teer- und pechartigen Petroleumrückstände dienen die bei der Destillation der Kerzenfettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Ölsäure), des Wollfettes, des Palmöles usw. im Großbetriebe verbleibenden Rückstände (Stearinpech, Wollfettpech usw.) gleichfalls zur Gewinnung von Heißwalzenschmieren, Kabelisolierstoffen usw. Sie sind schwarzbraun bis tiefschwarz gefärbt und, je nachdem sie mehr oder weniger stark abdestilliert wurden, weich, zähe oder hart. Die weicheren und zäheren Produkte lassen sich durch den in ihnen immer noch enthaltenen Gehalt an Fettsäuren und Estern bequem von den weichen und harten Pechen der Erdöldestillation, die höchstens minimale Mengen Naphthensäuren oder anderer organischer Säuren enthalten, unterscheiden. Im übrigen enthalten sie die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern in angereicherter Menge.

Die im Großbetrieb stark abdestillierten, spröden Rückstände sind wegen ihres minimalen Gehaltes an Fettsäuren und Estern nur nach den unter 2 u. 3 beschriebenen oder ähnlichen Methoden sicher von den Erdölrückständen zu unterscheiden.

1. Verhalten der Fettpeche beim Destillieren. Beim Destillieren geben die Fettpeche ein Gemisch von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen mit merklichem Fettsäuregehalt, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche dagegen fast säurefreie Destillate, wie aus der Tab. 19 hervorgeht. Noch deutlicher werden die Erscheinungen, wenn man nicht mit freier Flamme, sondern mit Wasserdampf, der auf etwa 300° überhitzt ist, destilliert. (Siehe Tab. 20 auf folg. Seite.)

Tab. 19.

Säurezahl der Krackdestillate verschiedener Peche.

Material.	Fraktion I (etwa 1/4 des Gesamtdestillats)	Fraktion II (etwa 1/2 des Gesamtdestillats)	Fraktion III (etwa 1/4 des Gesamtdestillats)
Hartes Wollpech	5,2	1,1	0,08
Gemisch harter Fettpeche	5,3	0,95	0,6
Hartes Erdölpech	0,4	0,4	0,3
Braunkohlenteerpech	0,1	0,2	0,4
Braunkohlenteerpech II	0,2	0,6	0,6

Tab. 20.

Säurezahl der Wasserdampfdestillate von Fettpechen.

Material	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III
Hartes Pechgemisch	14,6	13,7	13,4
Weiches Wollpech	34,8	37,8	7,0

Es ist bei diesen Bestimmungen jedoch zu berücksichtigen, daß auch die Krackdestillate einzelner Naturasphalte recht erhebliche Säuremengen aufweisen, die sich allerdings durch ihre Konsistenz, ihre Löslichkeit in Petroläther und durch die Löslichkeit ihrer Salze von den aus Fettpechen abdestillierten Säuren unterscheiden.

Aus den Destillaten der Fettpeche sind reichliche Mengen rein weißes Kerzenparaffin (14—17 Proz.) nach dem Alkoholätherverfahren abzuscheiden.

Die spez. Gew. der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen, entsprechend ihrem chemischen Charakter, erheblich unter 1, wie bei den in gleicher Weise erhaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlenteerpechen; sie lassen demnach diese Peche bequem von den Steinkohlenteerpechen unterscheiden, deren Destillate aromatischen Charakter und ein spez. Gew. $>$ 1,0 haben, in Alkohol leicht bzw. bei schwacher Erwärmung völlig löslich sind.

Es ist jedoch hierbei zu berücksichtigen, daß in neuerer Zeit zwecks zollfreier Einfuhr das spez. Gewicht von Erdölpechen durch Zusatz von Harzen auf über 1,0 gebracht wird. Man hat deshalb im Falle eines hohen spez. Gewichts das Pech mit 70 proz. Alkohol auszukochen, den alkoholischen Auszug einzudampfen und mit dem Rückstand die Morawskische Reaktion anzustellen (siehe S. 620). Durch Zusatz von Kolophonium wird auch die Säurezahl der ersten Destillatanteile stark vergrößert.

2. Unterscheidung harter Fettpeche von Petroleum- und Braunkohlenteerpechen durch Säure- und Esterzahl. Die in bestimmter Weise bereiteten alkoholisch-ätherischen Extrakte der harten Fettpeche enthalten trotz der geringfügigen, in den harten Pechen vorhandenen Fettsäure- und Estermengen diese beiden Körpergruppen derartig angereichert, daß die in den Extrakten bestimmten und auf diese berechneten Säure- und Esterzahlen ganz erheblich höher ausfallen als die entsprechend gewonnenen Zahlen der Extrakte von Erdölrückständen. In diesen Zahlen ist mithin ein gutes Kriterium für beide Sorten von Fetten gegeben. In dieser Weise ergaben Fettpeche eine Säurezahl von 9—23, eine Esterzahl 9—16 und eine Verseifungszahl von 18—28, Erdölpeche eine Säurezahl 0,6—3, eine Esterzahl 3,5—6 und eine Verseifungszahl von 4—6,5.

Zur Bestimmung der Säurezahl werden 20 g Pech in 80 ccm Äther gelöst und mit 80 ccm neutralisiertem 96 proz. Alkohol gefällt; das Filtrat wird nach Zusatz von Alkaliblau 6 b mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert.

Marcusson fand jedoch, daß durch Alkohol aus der ätherischen Lösung der Peche noch verseifbare Stoffe (Ester, Anhydride) mit ausgefällt werden, so daß man höhere Esterzahlen erhält, wenn man direkt die Fettpeche in benzolalkoholischer Lösung verseift; freilich fallen dann die Zahlen auch bei Erdöl- und Braunkohlenteerpechen etwas höher aus. Die Versuchsausführung gestaltet sich folgendermaßen:

5 g Pech werden in 25 ccm Benzol am Rückflußkühler gelöst und dann mit 25 ccm alkoholischer Normalkalilauge 1 Stunde lang verseift. Nach dem Erkalten fügt man etwa 200 ccm neutralisierten 96 proz. Alkohol zu und titriert nach Zusatz von 3 ccm einer alkoholischen 1 proz. Phenolphthaleinlösung oder 3 ccm einer 3 proz. alkoholischen Lösung von Alkaliblau 6 b (Höchster Farbwerke) mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure auf deutlich blau. Der Farbenumschlag ist beim Beobachten der an der Gefäßwandung beim Schütteln ablaufenden Flüssigkeit bzw. beim Abgießen eines kleinen Teiles der Lösung in ein Reagenzglas scharf zu erkennen.

Fettpeche geben bei dieser Behandlungsweise Verseifungszahlen von 33—106, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche von 8—21. Der Nachweis von Erdölpech in Fettpech gelingt nach einem Verfahren von Marcusson bei einem Gehalt von 20 Proz. Erdölpech noch mit völliger Sicherheit. Die Probe beruht darauf, daß Erdölrückstände im Gegensatz zu Fettpechen mit der zuerst von Malencovic für andere Asphaltunterscheidung benutzten Quecksilberbromidlösung unlösliche Doppelverbindungen infolge ihres sulfidartig gebundenen Schwefels geben. 10 g Pech werden in 25 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge versetzt, kurz umgeschüttelt und schnell mit etwa 200 ccm 96 proz. Alkohol verdünnt. Nach kurzem Stehen wird die alkoholische Lösung abgegossen, der im Kolben verbleibende Rückstand noch mit wenig Alkohol nachgewaschen, unter Erwärmen auf dem Wasserbade und gleichzeitigem Aussaugen mit der Wasserstrahlpumpe möglichst vom Alkohol befreit und schließlich bei 105° getrocknet. Den Rückstand löst man unter Erwärmen am Rückflußkühler in Äther unter Zusatz von etwas gekörntem Chlorcalcium, läßt absetzen und filtriert nach dem Erkalten von den ungelösten Asphaltenen durch ein Faltenfilter in ein etwa 3.5 cm weites Reagenzglas ab. Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 20 ccm Quecksilberbromidlösung (5 g $HgBr_2$ in 250 ccm wasserfreiem Äther) und läßt über Nacht stehen. Der eventuell gebildete Bodensatz wird abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und mit warmem Benzol vom Filter gelöst. Mit ausgefallenes Quecksilberbromür bleibt bei dieser Behandlung auf dem Filter ungelöst zurück. Merkliche Mengen Erdölpech geben einen Niederschlag, der sich in heißem Benzol mit schwarzbrauner Farbe löst.

3. Kupfergehalt der Fettpeche. Wohl fast alle Fettpeche enthalten Kupferseifen, wenn auch nur in minimalen Mengen. Das Kupfer rührt von den kupfernen, zur Fettdestillation verwendeten Destillationsblasen her. Die Erdölpeche sind sämtlich kupferfrei; bekanntermaßen wird Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gußeisernen Blasen destilliert.

b) Nachweis von Holzteer und Steinkohlenteer bzw. Holzteer- und Steinkohlenteerpech.

1. Holzteer ist durch seinen charakteristischen Kreosotgeruch und seine fast völlige Löslichkeit in kaltem absoluten Alkohol sowie in Eisessig kenntlich. Etwa zugesetzte fremde Teere oder Peche wie Erdöl- oder Fettpech usw. bleiben bei der Behandlung mit Alkohol zum großen Teil ungelöst.

Ein wäßriger Auszug des Holzteers reagiert sauer (infolge seines Gehaltes an Essigsäure) und gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine anfangs grüne, später braun-grüne Färbung. Die ersten Destillate des Holzteers bilden wäßrige, sauer reagierende Flüssigkeiten. Die öligen Destillate riechen mehr oder weniger kreosotartig, sind in Alkohol leicht löslich und werden durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen übergeführt.

Holzteerpech soll sich nach E. Donath und B. Margosches (Chem. Ind. **1904**, 224) durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Tetrachlorkohlenstoff von allen übrigen Pechen unterscheiden.

Wie Kienteerpech hat es spez. Gewicht über 1,0, große Mengen von Harzsäuren; die öligen Anteile der Destillate sind in Benzin wie diejenigen vom Holzteer z. T. unlöslich.

2. Kienteer, entstanden durch Destillation von kienhaltigem Holz, hat beträchtliche Säurezahl infolge hohen Gehaltes an Harzsäuren, z. B. 30 Proz.; er beginnt gegen 110° zu sieden. Die ersten Destillate bis 200° sind zum Teil wäßrig und sauer reagierend und riechen ebenso wie die bis 300° siedenden Destillate nach Holzteer. Diese haben in den öligen Anteilen spez. Gewicht über 1,0, lösen sich nicht ganz in Normalbenzin auf, färben wie Harzöl Schwefelsäure 1,62 rot und geben scharf die Morawskische Reaktion, was sich durch die Entstehung von harzölartigen Destillaten aus den im Kienteer enthaltenen Harzsäuren erklärt.

Die über 300° siedenden Destillate haben ebenfalls spez. Gewicht über 1,0, lösen sich im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz auf, bei stärkerer Verdünnung wird die Löslichkeit geringer.

Kienpech verhält sich ähnlich wie Kienteer; es hat ebenfalls hohen Gehalt an Harzsäuren, z. B. entsprechend Säurezahl 57, und beginnt gegen 140° zu sieden. Von den zwischen 200 und 300° siedenden, teils wäßrig-sauren, teils öligen Destillaten sind letztere im gleichen Volumen Normalbenzin zu 90 Proz., im vierfachen Volumen Normalbenzin nur zu 80 Proz. löslich, die höher siedenden Destillate sind im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz, im vierfachen Volumen weniger löslich.

3. Steinkohlenteer und Steinkohlenpech, von denen ersterer sich schon durch den bekannten Kreosotgeruch verrät, enthalten erhebliche Mengen freien Kohlenstoff (Teer im Mittel 21 Proz., Pech bedeutend mehr). Hierdurch unterscheiden sie sich von allen übrigen nicht bis zur Verkokung destillierten Pechen, die in Benzol ganz oder bis auf geringfügige Mengen löslich sind.

Infolge des Gehaltes an höheren Phenolen gibt Steinkohlenteer in der Regel die auf S. 548 beschriebene Graefesche Diazobenzolchloridreaktion.

An Alkohol geben Holzteer- und Steinkohlenpech beträchtliche Mengen löslicher Teile vom spez. Gew. < 1 ab; die Destillate des Steinkohlenteers sind in Alkohol leicht löslich und werden beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen (Sulfosäuren) übergeführt. Die über 200° siedenden Anteile haben spez. Gew. > 1, während die Destillate von Erdöl-, Braunkohlenteer- und Fettpechen sämtlich spez. Gew. unter 1 haben, in Alkohol schwer löslich und durch konz. Schwefelsäure zum erheblichen Teil nicht sulfurierbar sind.

Zur Bestimmung der Sulfurierbarkeit erwärmt man einige Gramm des Peches 1 Stunde lang unter wiederholtem Umschütteln mit der etwa fünffachen Menge konz. Schwefelsäure und gießt dann das Reaktionsgemisch in etwa 500 ccm Wasser. Zur quantitativen Bestimmung und Untersuchung der unsulfurierten Anteile bringt man die gesamte Flüssigkeit in einen Kolben von nebenstehender Form (Fig. 94) und füllt so viel Wasser nach, bis die eventuell abgeschiedenen öligen Anteile in den graduierten Hals gedrängt werden, wo sie sich besonders beim schwachen Erwärmen des Kolbens ansammeln. Durch weiteres Nachfüllen von Wasser können die unsulfurierten Anteile durch das seitliche Ansatzröhrchen in ein anderes Gefäß zur Untersuchung übergedrückt werden.

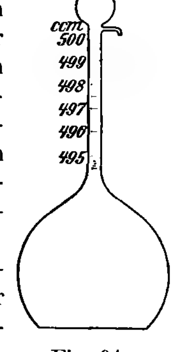


Fig. 94.

In Mischung mit anderen Pechen sind Steinkohlenteer bzw. -pech durch vorgenannte Eigenschaften, sicher ferner durch die nachstehend beschriebene Anthrachinonprobe nachzuweisen.

Ein Teil des über 300° siedenden öligen Destillates, eventuell die schon erstarrten Anteile desselben (diese sind durch Behandeln mit wenig absol. Alkohol leicht von den flüssigen zu trennen) werden nach Luck (Annal. 16, 61) oxydiert, das gewonnene Anthrachinon wird als solches durch die Liebermannsche Reaktion (Ann. 212, 65), bestehend in intensiver Rotfärbung beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge, gekennzeichnet. Nach dem Filtrieren tritt allmähliche Entfärbung an der Luft ein.

Zur Ausführung der Oxydation wird 1 g der zu oxydierenden Substanz in 45 ccm Eisessig gelöst, die siedende Lösung wird im Laufe von 2 Stunden tropfenweise mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser versetzt. Nach beendetem Zulaufen kocht man noch zwei Stunden, läßt erkalten, versetzt mit 400 ccm kaltem Wasser und saugt das ausfallende Anthrachinon ab.

Bei geringem Gehalt an Steinkohlenpech wird entsprechend mehr Ausgangsmaterial und Oxydationsmittel verwendet.

Nach F. Schwarz wird der Nachweis von fremden Teeren und Pechen im Steinkohlenteer durch Bestimmung der von konzentrierter Schwefelsäure nicht angreifbaren Stoffe erbracht.

10 g Pech werden in einem Hartglas im Ölbad auf 180⁰ erhitzt, tropfenweise mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren versetzt und das Rühren 5 Minuten lang fortgeführt. Man hält dann die Temperatur des Reaktionsgemisches so lange auf etwa 180⁰, bis keine Dämpfe von schwefliger oder Schwefelsäure mehr auftreten. Der erkaltete Rückstand wird mit 40 g Knochenkohle in glasierter Reibschale innig vermengt und sodann im Soxhletapparat mit bis 50⁰ siedendem Benzin extrahiert. Nach erschöpfender Behandlung wird das Benzin abdestilliert, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen, filtriert und nach dem Verjagen des Lösungsmittels gewogen.

Nach den Versuchen von F. Schwarz schwankt der Gehalt an Stoffen, die von konzentrierter Schwefelsäure unter den angegebenen Bedingungen nicht angegriffen werden,

bei Steinkohlenteerpechen	von	0,10— 0,21	Proz.
„ Naturasphalten	„	0,6 —11	„
	(meistens	3 — 5	„)
„ Erdölpechen	von	5,7 —36	„
	(meistens	15 —30	„)

Werden also Zahlen erhalten, die den Betrag von 0,2 Proz. erheblich überschreiten, so ist Gegenwart eines dem Steinkohlenteerpech fremden Bitumens anzunehmen.

c) Braunkohlenteerpech

gibt ebenso wie Steinkohlenteerpech infolge seines Gehaltes an phenolartigen Körpern die Diazobenzolreaktion (Chem.-Ztg. **30**, 298; 1906).

2 g Bitumen werden 5 Minuten mit 20 ccm ½ N. wäßriger Natronlauge gekocht, nach dem Erkalten wird die Masse filtriert (sollte das Filtrat sehr dunkel gefärbt sein, so kann man durch Schütteln mit Kochsalz die Farbe aufhellen) und das Filtrat mit einigen Tropfen frisch aus Anilin, Salzsäure und Natriumnitrit hergestellter Diazobenzolchloridlösung unter Eiskühlung versetzt. Bei Gegenwart von Braunkohlen- (und Steinkohlen-) teerpech tritt Rotfärbung, unter Umständen Abscheidung eines roten Niederschlages ein.

Nach Marcusson und Eickmann (Chem.-Ztg. **32**, 965; 1908) geben Naturasphalt, Erdölpeche und Fettpeche hierbei keine Rotfärbung, sondern nur Gelb- oder Orangefärbung.

d) Der Nachweis von Naturasphalt

in Erdölpechen kommt wegen des höheren Wertes des ersteren kaum in Frage. Naturasphalte enthalten in der Regel 2—10 Proz. Schwefel, während viele Petroleumpeche, welche aus schwefelfreiem oder schwefelarmem Rohöl erhalten wurden, schwefelfrei sind oder nur minimale Mengen Schwefel (bis höchstens 1,4 Proz.) enthalten. Es kann somit bei bekannter Herkunft des zu untersuchenden Petroleumpeches unter Umständen aus dem Gehalt an Schwefel auf die An- oder Abwesenheit von Naturasphalt geschlossen werden. Zu berücksichtigen ist aber hierbei,

daß auch Petroleumpech, Steinkohlenteerpech usw. durch Kochen mit Schwefel in zur Asphaltherstellung geeignetere Produkte übergeführt werden, und daß in diesen Fällen natürlich der Schwefelgehalt noch weniger aussagt. Nachgewiesen wird künstliche Schwefelung dadurch, daß bei der Behandlung des Peches mit Wasserdampf Schwefelwasserstoffentwicklung zu beobachten ist. — Endlich ist zu bemerken, daß, abgesehen von der wechselnden Zusammensetzung der Petroleumpeche und der natürlichen Asphalte, welche man im allgemeinen als natürliche Verdunstungs- und Oxydationsprodukte des Rohöles auffaßt, eine strenge Scheidung von Naturasphalt und Kunstasphalt schon nach der ursprünglichen Gewinnung einzelner Produkte nicht vorzunehmen ist.

An einzelnen Orten, z. B. in Derna und Tataros in Südungarn, wird ein „Naturasphalt" genannter Asphalt dadurch gewonnen, daß ein mit weichem Bitumen getränkter sog. Asphaltsand durch Auskochen mit heißem Wasser in Sand und geschmolzenes Bitumen getrennt und dieses nach dem Abschöpfen und Entwässern durch Destillation in Schmieröl und einen härteren, als Bau- und Straßenasphalt benutzten Asphalt getrennt wird. Dieser „Naturasphalt" ist also ein Destillationsrückstand.

Eine der wichtigsten Prüfungen beim Nachweis der einzelnen Asphalte ist die Bestimmung des Schwefelgehaltes, die vorteilhaft nach dem von Marcusson und Döscher (Chem.-Ztg. 34, 417; 1910) abgeänderten Verfahren von Hempel-Graefe ausgeführt wird. Die Substanz wird hierbei in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt, die gebildete schweflige Säure von Natronlauge absorbiert, mit Brom zu Schwefelsäure oxydiert und als Baryumsulfat gefällt. Die Versuchsausführung gestaltet sich demnach wie folgt:

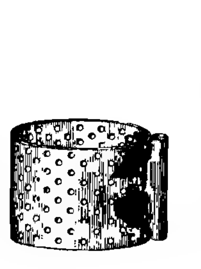


Fig. 95a.



Fig. 95b.

In einem Platinkästchen (Fig. 95a), dessen Seitenwandungen mit feinen Löchern versehen sind, wägt man auf etwas Watte etwa 0,3 g Substanz ab und überdeckt wiederum mit wenig Watte. Inzwischen hat man die mit destilliertem Wasser beschickte 6—7 L. fassende Flasche (Fig. 95b) in der üblichen Weise mit Sauerstoff gefüllt, nach Eingießen von 100 ccm einer 10 proz. Lösung von reinstem Natriumhydrat mit einem Korkstopfen verschlossen und mit einem Sicherheitsdrahtnetz umgeben. In die Glasflasche ist ein Stopfen eingeschliffen, der den zur Aufnahme des Platinkästchens dienenden Platindraht (von 1—1,5 mm Stärke) oder Kupferdraht trägt. Man hängt nun das Kästchen in die Öse dieses Drahtes, befestigt einen Zwirnsfaden einerseits in der Watte, andererseits am oberen Ende des Drahtes, führt den Draht mit dem Kästchen in die Flasche ein, entzündet den Zwirnsfaden und setzt sofort

den dünn eingefetteten Stopfen fest auf, den man dann während der Verbrennung festhalten muß. Nach einstündigem Stehen des Reaktionsproduktes spült man den Inhalt quantitativ in ein Becherglas, erhitzt mit 2—3 Tropfen Brom zum Sieden, säuert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an und filtriert. Das zum Sieden erhitzte Filtrat wird dann in der üblichen Weise mit Baryumchlorid gefällt.

e) Der Nachweis von Erdölpech in Naturasphalt

ist von größerer Bedeutung als der unter c) beschriebene umgekehrte Nachweis. Zur analytischen Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt dient das Verfahren von Marcusson und Eickmann (Chem.-Ztg. **32**. 965; 1908), das auf der Untersuchung der in Petroläther löslichen Anteile der Peche beruht.

30 g Bitumen werden in einem kleinen Kölbchen in 45 ccm Benzol unter Rückfluß gelöst und die Lösung unter Umschütteln in 600 ccm bis 80° siedenden Petroläther eingegossen; das Kölbchen wird mit 50 ccm Petroläther nachgespült. Nach einigem Stehen wird von den ausgefallenen asphaltartigen Stoffen abgesaugt und das Filtrat zur völligen Befreiung von Asphaltstoffen dreimal mit je 45 ccm konz. Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Die noch mit $^1/_1$-normal alkoholischer (50 proz.) Alkalilauge und dann einige Male mit Wasser gewaschene Petrolätherlösung wird eingedampft und 10 Min. bei 105° getrocknet und gewogen.

Bei der Behandlung von Natur- und Kunstasphalt nach diesem Verfahren ergaben sich folgende Unterschiede:

Naturasphalt lieferte 1,4—31 Proz. öliger Anteile, gelbbraun bis braun, bei 20° fließend; Paraffin ist nicht nachweisbar, es fallen beim Abkühlen der Alkoholätherlösung auf —20° harzige, durchsichtige Stoffe aus. Dagegen lieferte Erdölpech 26—58 Proz. öliger Anteile, grün bis grünschwarz, bei 20° nicht fließend, dünn- bis dicksalbig, mit festen Ausscheidungen; der Paraffingehalt beträgt 3,3—16,6 Proz.

Bei größeren Beimengungen von Erdölpech empfiehlt es sich, das zu untersuchende Pech, bei geringeren Zusätzen die petrolätherlöslichen öligen Anteile zu destillieren und im Destillat das Paraffin zu bestimmen.

Auch durch den Schwefelgehalt der nacheinander durch Ausziehen mit Petroläther, Benzin, Benzol, Chloroform bereiteten Extrakte unterscheidet sich Erdölasphalt von Naturasphalt. Bei ersterem bleibt der geringe Schwefelgehalt der ursprünglichen Probe auch in dem Extrakt nahezu konstant, bei letzterem steigt er allmählich an.

VI. Die Untersuchung von Asphaltpulvern und Asphaltsteinen.

Als Surrogat für „Naturasphalt“ finden sich Petroleumpeche und andere Rückstände der Destillation bituminöser Stoffe auch mit ton- und magnesiahaltigem Kalkstein gemischt, und es ist in diesen teils gepulvert,

teils in festen Stücken zur Prüfung gelangenden Steinen der Gehalt an „Bitumen“ und die Natur des letzteren zu ermitteln.

a) Zur Bestimmung des Bitumengehaltes

werden nach Prettner (Chem.-Ztg. **33**, 917, 926; 1909) etwa 2 g des Stampfasphaltmehles mit 15 ccm Äthersalzsäure (hergest. durch Sättigen von konz. Salzsäure mit Äther unter Wasserkühlung) in 3—4 Portionen unter ständigem Rühren versetzt, bis der gesamte kohlensaure Kalk zersetzt ist; die Verluste an Äther werden durch zeitweises Nachfüllen von etwa 5 ccm Äther ersetzt. Nach etwa 10 Min. langem Umrühren setzt man 15 ccm Wasser zu und beendet unter stetem Digerieren die Zersetzung. Durch Einspritzen von heißem Wasser und Erwärmen auf dem Dampfbad wird der Äther völlig verjagt und die Lösung des Anorganischen durch ein Filter abgegossen. Man wäscht dann den Kolben und das Filter mit heißem Wasser völlig mineralsäurefrei und trocknet Kolben mit Glasstab sowie Filter 3/4 Stunden bei 110°. Man löst dann das Bitumen aus dem Kolben in Chloroform und gibt diese Lösung durch das Filter hindurch in eine gewogene Glasschale, in der man auf dem Wasserbad eindampft und je 1/4 Stunde bis zur Gewichtskonstanz bei 105° trocknet. Die Übereinstimmungen bei Wiederholungsversuchen sind recht gute, auch hat sich gezeigt, daß das so erhaltene Bitumen nur Spuren von Asche aufweist.

b) Art des Bitumens.

Zur Prüfung auf Naturasphalt wird zunächst der Schwefelgehalt festgestellt. Durch Lösen in Benzol wird ermittelt, ob das Bitumen völlig in Lösung geht, oder ob merkliche Mengen kohliger Stoffe zugegen sind (Steinkohlenteerpech). Zum Nachweis von Braunkohlenteerpech dient die Graefesche Diazobenzolchloridprobe. Auf Fettpech wird durch Bestimmung der Verseifungszahl geprüft, auf Naturasphalt und Erdölpech durch Abscheidung der öligen Anteile nach Marcusson-Eickmann.

c) Kohlensaurer Kalk usw.

Zur Bestimmung der anorganischen Bestandteile benutzt man die nach Prettner erhaltene salzsaure Lösung oder den Rückstand, der beim Extrahieren des Materials im Soxhletapparat mit Chloroform hinterbleibt. Die Prüfung auf Gips, kohlensauren Kalk und Magnesia, Tonerde und Eisenoxyd, Gangart usw. erfolgt in der üblichen Weise der quantitativen anorganischen Analyse.

M. Abfälle der Erdölverarbeitung.

I. Raffinationsabfälle.

a) Säureharze.

Beim Raffinieren der hochsiedenden Öle mit konz. und rauchender Schwefelsäure, insbesondere beim Abscheiden des Asphalts aus dunklen Residuen, werden mehr oder weniger beträchtliche Mengen braunschwarzer harziger Stoffe ausgeschieden. Von diesen sogen. Säureharzen lösen sich einzelne, z. B. die bei der Herstellung weißer Vaselinöle erhaltenen, als Sulfosäuren in Wasser mit dunkler Farbe auf und können zur Herstellung wasserlöslicher Öle benutzt werden. Andere, z. B. die bei der Raffination von Wagenölen (Residuen) in Mengen bis zu 30 Proz. erhaltenen pechartigen Abfälle sind in Wasser nicht löslich; sie werden nach dem Auskochen der freien Säure mit Wasser oder Abstumpfen mit Kalk entweder in dünneren Abfallölen aufgelöst, unter den Destillationskesseln verheizt oder durch Destillation über freier Flamme wiederum auf Öl verarbeitet oder als Surrogat für Peche und Asphalt benutzt.

Solche Abfälle sind bei einem spez. Gew. $>$ 1 zollfrei; ihre Prüfung erstreckt sich außer auf spez. Gew. eventuell auf wasserlösliche Anteile, Gehalt an neutralen Pechstoffen, Asche usw.

Sulfosäuren werden von freier Schwefelsäure dadurch getrennt, daß sie, mit Baryumchlorid behandelt, lösliche Baryumsalze geben. Um Sulfosäuren neben der freien Schwefelsäure zu bestimmen, wird die zu prüfende Lösung (auf 200 oder 500 ccm zu verdünnen) in zwei aliquote Hälften geteilt. In der einen wird mit $^1/_{10}$ oder $^1/_2$ Normal-Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein die Gesamtsäure titriert, in der anderen Hälfte wird mit Baryumchlorid die freie Schwefelsäure gefällt und als $BaSO_4$ gewogen. Der Gehalt an Sulfosäuren wird in Äquivalenten KOH oder SO_3 ausgedrückt.

b) Neutrale pechartige Stoffe.

Solche Stoffe, welche unmittelbar als Pech oder Asphalt für Lacke, Dichtungen usw. zu benutzen sind, werden nach dem Patent von C. Daeschner, D.R.P. 124 980, Kl. 23b bei der Raffination dunkler Residuen durch Fuselöl (Amylalkohol) erhalten. Die Prüfung dieser Stoffe erstreckt sich vornehmlich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes nach S. 461. Andere Prüfungen, z. B. auf Aschengehalt, fremde Zusätze usw., werden nach Bedarf nach den S. 543—550 gegebenen Anweisungen vorgenommen.

c) Abfallsäuren.

Neben den unter a) beschriebenen Säureharzen fallen selbstverständlich auch unreine verdünnte oder stärkere Säuren (Schwefelsäure, Sulfosäure) bei der Raffination der Erdöle ab. Diese Säuren sind öfter noch stark mit Säureharzen beladen, so daß gelegentlich in Rücksicht

auf die Frachttarifierung Streitigkeiten entstehen, ob die Säure als Abfallharz oder Abfallsäure anzusprechen ist. Über solche Fälle entscheidet die Bestimmung der freien Säure, der Sulfosäuren, des Wassers und des neutralen in Benzol löslichen Harzes.

Die Abfallsäuren werden, sofern sie nicht ebenso, wie dies auch mit den Abfallharzen hie und da noch geschieht, durch Vergraben beseitigt werden, entweder durch Konzentration und mechanische Reinigung auf Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Kupfer- und Eisenabfällen auf Vitriolsalze verarbeitet (die regenerierte Schwefelsäure wird wieder zur Raffination benutzt). In beiden Fällen ist für die Bewertung der Säure der Gehalt an freier Schwefelsäure (nach dem oben angegebenen Schema zu ermitteln) maßgebend. In neuerer Zeit wird die Abfallsäure auch viel auf schweflige Säure und „Hydrosulfit" verarbeitet.

d) Abfallaugen.

Die beim Auslaugen der gesäuerten Öle erhaltenen Abfallaugen werden entweder beseitigt oder, sofern dies bei genügend großem Betrieb lohnend erscheint, durch Kalzinierung regeneriert. In einigen Fabriken werden aus diesen Laugen, welche neben freiem Alkali und Salzen von Erdölsäuren bisweilen beträchtliche Mengen unverändertes Öl gelöst und emulgiert enthalten, durch Versetzen mit Mineralsäure sog. dunkelfarbige Seifenöle abgeschieden, welche anderen Ölen, z. B. Schmierölen für Wagen usw., zugesetzt werden, andererseit dienen die Metallsalze der Naphthensäuren (besonders Blei-, Mangan-, Aluminium-) als Sikkative für Lacke und Firnisse, während das Eisen- und Kupfersalz schöne Beizenlacke für Holz bildet. Auch zum qualitativen Nachweis von Kupfer und Kobalt können die Naphthensäuren Verwendung finden.

Die Prüfung von Abfallaugen wird sich zwecks Feststellung der Verarbeitungsfähigkeit auf Alkalität, Gehalt an neutralen Seifen, eventl. auch auf Ausbeute an Seifenölen nach dem Versetzen mit Mineralsäure zu erstrecken haben. Die hierzu erforderlichen chemischen Operationen sind einfach und auch z. T. bzw. in ähnlicher Weise anderweitig (s. unter Seifen Bd. III) beschrieben, so daß hier ein näheres Eingehen auf diese Prüfungen nicht erforderlich erscheint.

Über Eigenschaften der Naphthensäuren siehe Holde, III. Aufl., S. 240.

e) Seifenöle.

In diesen ist der Gehalt an freier organischer Säure (s. S. 616) und etwaiger Gehalt an Alkali zu bestimmen.

II. Destillationsabfälle.

a) Picenfraktion.

Gegen Schluß der Destillation mancher Erdöle, nämlich wenn die als Gasöl, Schmieröl oder Paraffinmasse usw. verwertbaren Haupt-

produkte abdestilliert sind. gehen äußerst zähe braunrote, leicht erstarrende Massen über, welche einen nennenswerten Nutzwert im Vergleich zu den eben genannten Stoffen zurzeit nicht haben und daher gewöhnlich nur unter den Destillationskesseln verbrannt werden. Eine technische Untersuchung zur Bewertung dieser, Picen, Kracken und ähnliche stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Massen erfolgte bisher noch nicht.

b) Koks.

Wenn die Erdöldestillation so weit getrieben wird. daß selbst bei stärkster Unterstützung durch freies Feuer keine Destillate mehr übergehen — häufig wird nur bis auf Pech abgetrieben — so hinterbleibt ein wegen seines geringen Aschengehaltes als Elektrodenmaterial für Bogenlicht sehr geschätzter Koks.

Bezüglich der Untersuchung dieses Materials ist auf die entsprechenden Kapitel unter „Brennstoffuntersuchung" zu verweisen.

c) Permanente Gase.

Bei allen Destillationen von Mineralöl im Großbetrieb bilden sich permanente Gase. Diese werden in größeren Betrieben zuweilen dadurch nutzbar gemacht. daß man sie unter Einschaltung von Wasserverschlüssen zum Schutz gegen Rückschlagen des Feuers in die Feuerung unter die Destillationskessel leitet.

Sofern in einzelnen Fällen aus betriebstechnischen Gründen eine Untersuchung dieser Gase, welche hauptsächlich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten dürften. nötig wird, geschieht dies nach den anderweitig (S. 251 ff.) beschriebenen gasanalytischen Verfahren.

N. Bitumen und Teer aus Braunkohle.

(Literatur: Scheithauer - Muspratt, Paraffin und Mineralöle.)

Während das Rohpetroleum und der Naturasphalt fertig gebildet in der Erde vorkommen. werden Braunkohlenteer, Schiefer-, Torfteer, Asphaltöl usw. erst durch trockene Destillation, gelegentlich auch durch Wasserdampfdestillation, aus den festen bituminösen Stoffen gewonnen. Der Rohteer aus Braunkohle, Schiefer und Torf wird in ähnlicher Weise wie das Rohpetroleum auf Leuchtöl (Solaröl), Putzöl, Gasöl, insbesondere aber auf Paraffin und Abfallprodukte verarbeitet. Das Gasöl stellt beim Braunkohlenteer 40—50 Proz. der gesamten Teerverarbeitung dar. Das wertvollste Produkt der Braunkohlenteerverarbeitung ist das Paraffin.

Aus einigen Sorten Braunkohle, die 5—10 Proz. Bitumen enthalten, wird in den letzten Jahren, nachdem die älteren Versuche zur direkten Extraktion des Bitumens durch Lösungsmittel sich als unwirtschaftlich erwiesen haben, nach dem neueren Verfahren von E. v. Boyen durch Extraktion mit Benzol unmittelbar sog. Rohbitumen gewonnen,

welches durch geeignete Raffination auf sehr hoch schmelzendes Kerzenmaterial sog. Montanwachs verarbeitet wird. Bisher sind im Vergleich zu der durch trockene Destillation, sog. Schwelung, gewonnenen Bitumenmenge nur untergeordnete Mengen Rohwachs durch Extraktion hergestellt worden, indessen ist in den letzten Jahren ein Aufschwung dieser noch jungen Industrie zu bemerken, weshalb auch der Untersuchung der hierher gehörenden Produkte (s. S. 567) einige Aufmerksamkeit schon jetzt zu widmen ist.

Der durch Schwelung erhaltene, mehr vaselinartige Teer ist naturgemäß sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht von dem durch Extraktion aus der Braunkohle erhaltenen Rohwachs gänzlich verschieden. Die Teerausbeute ist, weil auch das unlösliche Bitumen beim Schwelen zersetzt wird, in der Regel höher, während andererseits das hochschmelzende, ohne Zersetzung zu erhaltende Montanwachs bedeutend höherwertig ist als der Teer bezw. das aus diesem durch Destillation und spätere Reinigung gewonnene Paraffin.

I. Schwelversuche zur Feststellung der Teerausbeute

werden bei deutscher Braunkohle in Thüringen, der schottischen Boghead-kohle, bituminösem Schiefer (z. B. in Messel bei Darmstadt und in Schottland) ausgeführt. Bei Schwelung der Braunkohle wird als Nebenprodukt auch die Koksmenge ermittelt. Da gleichzeitig beim Schwelen der Kohle Wasser in erheblichen Mengen sowie Schwelgase auftreten, so werden auch die Mengen der letzteren beiden Stoffe festgestellt.

Die Schwelkohle bildet in dem Zustande, wie sie aus der Erde gefördert wird, eine mehr oder weniger plastische, zuweilen auch schmierige, sich fettig anfühlende Masse von braunschwarzer Farbe. Im trockenen Zustande ist sie im Gegensatz zu der dunkelbraunen bis schwarzen Feuerkohle gelb bis gelbbraun gefärbt. Die besten Sorten Schwelkohle hießen früher Pyropissit; sie kommen zurzeit nicht mehr vor, ihre Teerausbeute betrug 64—66 Proz. Eine jetzt noch als gut geltende Schwelkohle gibt nach Scheithauer 10 Proz. Teer, 52 Proz. Wasser, 32 Proz. Koks und 6 Proz. Gas und Verlust. Der schottische Schieferton in Broxburn gibt 12 Proz. Teer, 8 Proz. Wasser, 9 Proz. Koks, 4 Proz. Gas und 67 Proz. Asche, der Schwelschiefer von Messel bei Darmstadt liefert 6—10 Proz. Teer, 40—45 Proz. Wasser und 40—50 Proz. Rückstand.

Torf, welcher geologisch als eine Vorstufe der Braunkohle anzusehen ist, liefert 2—6 Proz. Teer.

Bituminöser Asphalt von Hannover liefert 29—34 Proz. Teer.

Zur Ermittelung der Teerausbeute vorstehend genannter Bitumina genügt nicht etwa eine Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln, sondern es muß vielmehr eine trockene Destillation in nachfolgender Weise ausgeführt werden:

In einer tarierten, 150—200 ccm fassenden Retorte von der in Fig. 96 skizzierten Form aus schwer schmelzbarem Kaliglas, welche mit

einer tubulierten, in Wasser gekühlten tarierten Vorlage verbunden ist, werden 20—50 g der zerkleinerten Kohle anfänglich mit kleinerer, später mit größerer Flamme so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr übergehen. In dem einen Tubus der Vorlage befindet sich ein kleines Gasentbindungsrohr. Bei normal geführter, 4—6 Stunden dauernder Schwelung dürfen die entweichenden Gase entweder gar nicht oder nur vorübergehend mit kleiner Flamme bei Annäherung einer Zündflamme brennen. Das Destillat, bestehend aus weißlich bis gelblich gefärbtem trüben Wasser und Teer, wird gewogen. Der in dem Retortenhals kondensierte Teer wird durch Aufschmelzen in die Vorlage gebracht. Durch Einstellen der Vorlage in heißes Wasser und Einfüllen von heißem Wasser in die Vorlage wird bewirkt, daß der Teer oben schwimmt. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Teer durchstochen, das Wasser abgegossen und die Vorlage mit dem an der Luft getrockneten Teer gewogen, nachdem der Rest des anhaftenden Wassers mit Fließpapier entfernt wurde. Sicherer arbeitet man, wenn man nach vorsichtigem Abgießen des Wassers den Teer durch Ausschütteln der Vorlage mit Benzol auszieht und im Auszug den Teergehalt bestimmt. Geringe Mengen von Wasser entfernt man durch Beigabe von wenig absol. Alkohol und Verdampfung des letzteren. Die Analysenangaben enthalten den Wassergehalt und die Teerausbeute, bezogen auf den bestimmten Wasergehalt von 55 Proz. (Grubenfeuchtigkeit). Die so gewonnene theoretische Ausbeute wird noch auf den Großbetrieb umgerechnet, wofür man je nach den Betriebsverhältnissen 60—70 Proz. der theoretischen Ausbeute annimmt. Der im Großbetrieb erhaltene Teer enthält weniger saure Körper und ist leichter als der bei der Probeschwelung gewonnene.

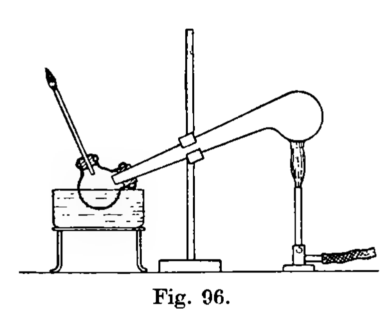


Fig. 96.

II. Prüfung des Rohteers aus Braunkohle.

Der Braunkohlenteer ist bei Zimmerwärme butterartig fest, gelblichbraun bis dunkelbraun und riecht kreosotartig, z. T. auch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich bei der Teerdestillation oft in erheblicher Menge bildet. Er wird bei mäßiger Erwärmung leichtflüssig, da er keine viskosen Schmierölanteile enthält, sein Erstarrungspunkt liegt je nach Zusammensetzung zwischen + 15 und + 30°. Der Teer beginnt gegen 80°, bisweilen auch erst gegen 100° zu sieden. Die Hauptmenge der Destillate geht zwischen 250° und 350°, bei einigen Teeren zwischen 250 und 300° über.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung, um die sich Rosenthal, Öhler, Heußler, Krafft, Ihlder u. a. verdient gemacht haben, ist bei genaueren technischen Untersuchungen zu berücksichtigen, daß

der Rohteer als Hauptbestandteile gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält. Erstere bilden die größere Menge und finden sich vom Heptan C_7H_{16} bis zum festen Heptakosan $C_{27}H_{56}$ vor; der immerhin noch starke Gehalt des Braunkohlenteers an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bewirkt, daß Braunkohlenteeröle, auch die leichter schmelzenden Paraffine, erheblich mehr Jod (erstere bis zu 70 Proz., Paraffin bis zu 9 Proz.) absorbieren als die entsprechenden Öle aus Rohpetroleum. Auch die Schieferöle und in noch höherem Maße die Torföle absorbieren mehr Jod als Destillate des Rohpetroleums, und alle vorgenannten Öle aus Braunkohlen-, Schiefer- und Torfteer reagieren daher mit rauchender Salpetersäure und mit Schwefelsäure unter wesentlich stärkerer Temperaturerhöhung als die nur schwach reagierenden Öle aus Rohpetroleum. In geringeren, aber immerhin noch bemerkenswerten Mengen finden sich im Braunkohlenteer Phenole und Kresole, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und dessen Homologe, Naphthalin (0,1—0,2 Proz.), Chrysen $C_{18}H_{12}$ und Picen $C_{22}H_{14}$. Ferner sind in kleinen, die Gewinnung allerdings nicht lohnenden Mengen Aldehyde, Ketone, Pyridinbasen von C_5H_5N aufwärts bis zum Parvolin $C_9H_{13}N$, auch Chinolin und Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Thiophen C_4H_4S und Merkaptane gefunden worden.

Für die technische Bewertung des Teers kommen in erster Linie folgende Punkte in Betracht:

a) **Das spezifische Gewicht** schwankt je nach Ausgangsmaterial zwischen 0,820 und 0,950 (bei Steinkohlen- und Buchenholzteer ist es >1); es wird in bekannter Weise (s. S. 581 ff) mit Pyknometer oder Aräometer wegen der festen oder butterartigen Konsistenz des Teers bei 44° bestimmt. Die wertvollen Teile des Teers, Kohlenwasserstofföle und Paraffin, erniedrigen, die minderwertigen Kreosotstoffe und basischen Anteile erhöhen das spezifische Gewicht.

b) **Der Erstarrungspunkt** liegt um so höher, je höher der Paraffingehalt des Teers ist; zur Prüfung taucht man die Quecksilberkugel eines Thermometers in den geschmolzenen, auf 60—70° erhitzten Teer und läßt nach dem Herausziehen des Thermometergefäßes dieses unter fortwährendem Drehen in einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben, gegen Luftzug geschützt, abkühlen. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen am Quecksilbergefäß erstarrt und sich mitzudrehen beginnt, ist die Erstarrungstemperatur.

Paraffinreiche Öle erstarren bei + 20—30° oder noch höher.

c) **Die Destillationsprobe**, die wichtigste Prüfung zur Bewertung des Rohteers, läßt die Ausbeute an leichtem Rohöl und an Paraffinmasse erkennen. Man destilliert etwa 200g Teer in einer Retorte, fängt zunächst das Destillat bis zu demjenigen Punkt, wo ein Tropfen auf Eis erstarrt, als „leichtes Rohöl“, das weitere Destillat bis zu dem Punkt, wo gelblichrote harzige Massen (Picene) übergehen, als „Paraffinmasse“ auf. Die rötlichen, Picen enthaltenden Teile werden getrennt aufgefangen. Der gewogene Destillationsrückstand stellt den Koks dar (1,5—4 Proz); die Gewichtsdifferenz der anfänglichen Teermenge und der übrigen ge-

wogenen Produkte ergibt die Menge der Gase und Verluste. Bei genauer Prüfung bestimmt man die Destillate nach Temperaturintervallen (bis 150°, bis 250° usw.) unter gleichzeitiger Beobachtung ihres Verhaltens auf Eis.

Nach Scheithauer lieferte ein Teer der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie 10—15 Proz. Paraffin und 50—60 Proz. Mineralöle und zwar: 5 Proz. Benzin, 5—10 Proz. Solaröl. 10 Proz. helle Paraffinöle, 30—50 Proz. schwere Paraffinöle, 10—15 Proz. hartes Paraffin. 3—6 Proz. weiches Paraffin, 3—5 Proz. Asphaltprodukte und 20 bis 30 Proz. Koks, Gas, Wasser.

Die Mineralöle sind nach steigendem spez. Gewicht geordnet folgende:

Tab. 21.

Destillat	Spez. Gew. bei 17°
Solaröl	0,825—0,830
Putzöl	0,850—0,860
Gelböl	0,860—0,870
Rotöl	0,870—0,880
Gasöl (dunkles Paraffinöl)	0,880—0,900
Schweres Paraffinöl	0,900—0,920

Als Nebenprodukte werden 3—6 Proz. gewonnen, bestehend aus Asphaltprodukten (Braunkohlenpech und Goudron), Rohkreosot, Kreosotnatrium und Kreosotöl.

III. Prüfung der aus Braunkohlen- und Schieferteer erhaltenen öligen Destillate.

Die durch Destillation des Teers, Rektifikation und Abpressen der Paraffinmassen erhaltenen Öle (Benzin, Solaröl, Paraffinöl, Gasöl usw.) werden fast in gleicher Weise wie die entsprechenden Produkte aus Rohpetroleum (s. S. 475 und ff.) geprüft.

Für Gasöl aus Braunkohlenteer kommen noch folgende Punkte in Betracht:

a) **Der Kreosotgehalt** soll bei gutem Gasöl nur minimal sein. Die Bestimmung erfolgt durch 5 Min. langes Schütteln von je 100 ccm Öl und Natronlauge von 6° Bé. Die Volumenverminderung des Öles ergibt den Kreosotgehalt. Nach Graefe, Laboratoriumsbuch S. 32, schüttelt man 50 Teile des Destillates mit 30 Teilen Natronlauge von 38° Bé. in einem graduierten Rohr und läßt unter Erwärmen absetzen. Nach etwa ½ Stunde haben sich drei Schichten gebildet, kreosotfreies Öl, Kreosotnatrium und wäßrige Lauge. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kreosots verdünnt man mit Wasser, so daß nur noch zwei Schichten vorhanden sind, säuert mit Salzsäure an und dampft nach dreimaligem Ausäthern die ätherische Lösung ein.

b) **Der Schwefelgehalt**, welcher bei den Braunkohlenteerdestillaten 0,7—7 % beträgt, kann bei leicht auf der Lampe brennbaren

Destillaten nach Engler-Heussler, S. 518, sonst nach Hempel-Graefe, S. 549 durch Verbrennung in Sauerstoff ermittelt werden. Für Prüfung von schweren Ölen wird nach Engler-Heussler eine gewogene Menge in schwefelfreiem Leuchtöl gelöst.

c) **Gehalt an in konz. Schwefelsäure löslichen sog. schweren Kohlenwasserstoffen** wird nach S. 500 ermittelt. Eisenlohr ermittelt deren Menge durch mehrfaches Ausschütteln von 300 g Öl mit je 10 Proz. konz. Schwefelsäure bis zu dem Punkte, wo das Öl keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Das mit Schwefelsäure behandelte Öl gibt bessere Ausbeute an Licht und Wärme.

d) **Destillationsprobe.** Für die Beurteilung eines Gasöles nach den Siedegrenzen ist zu berücksichtigen, daß ein Gasöl um so höherwertig angesehen wird, je geringer die Grenzen sind, innerhalb deren es siedet. Zweckmäßig ist es, die Siedegrenzen zu ermitteln, innerhalb welcher 80 Proz. des Öles übergehen. (Deutsche Verbands-Beschlüsse 1909.) Wie Kreosot und ein hoher Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so beeinträchtigt auch ein Gehalt an schwereren, über 300° siedenden Ölen den Vergasungswert; es ist daher durch einen Destillationsversuch die Menge dieser Öle bei der Prüfung der Gasöle festzustellen.

Die Siedeanalyse wird im Englerkolben (S. 480) vorgenommen, ermittelt werden die Destillate in Abständen von je 50°. Wichtig ist, zu bestimmen, nach wie viel Destillatprozenten das Destillat auf Eis erstarrt, weil sich danach entscheidet, ob das Destillat noch auf Paraffin verarbeitet werden kann.

e) **Der Gehalt an Weichparaffinen,** welche sich in dem hauptsächlich aus leichteren Ölen bestehenden Gasöl finden, hat (Eisenlohr, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 300 und 332; 1897, und **11**, 549; 1898) eine besondere Bedeutung in Rücksicht auf den Vergasungswert dieser Öle. Nach Eisenlohrs Versuchen, welche auf dem bereits beschriebenen Apparat von Wernecke (S. 530) ausgeführt sind, ist — ceteris paribus — der Vergasungswert um so höher, je mehr Weichparaffine zugegen sind. Die von Eisenlohr angeregte quantitative Bestimmung der Weichparaffine im Gasöl bedarf aber noch eingehender Durcharbeitung.

Außer der Methode von Holde hat sich, besonders für praktische Zwecke, nach Scheithauer das Verfahren von Zaloziecki bewährt. Man löst etwa 5 g Öl in der zehnfachen Menge Amylalkohol, fällt mit der gleichen Menge nahezu absol. Alkohol bei 0° das Paraffin aus und filtriert es bei dieser Temperatur (siehe auch S. 488).

f) **Der Flammpunkt** wird in einzelnen Fällen zur Orientierung bestimmt (s. Schmieröle S. 608).

g) **Die Bestimmung des Vergasungswertes** nach Wernecke-Helfers oder Hempel, sowie der übrigen Punkte, welche ein summarisches Urteil über die Brauchbarkeit der Gasöle liefert, ist S. 528 u. ff. beschrieben.

Von den Schieferölen liefern die schottischen eine größere Gasausbeute als die französischen, erstere 54—58, letztere 43—44 cbm

Gas auf 100 kg Öl, die Messelschen Schieferöle liefern 57—58 cbm Gas von 10,5 Hefner-Kerzen, 35 kg Teer und 4,6 kg Koks. Diese Angaben haben nur Vergleichswert für gleichartige Anlage und Vergasung. Der Apparat von Wernecke-Helfers hat sich auch in der Braunkohlenteerindustrie nicht allgemeiner eingeführt, weil die mit demselben erhaltenen Ergebnisse wegen ihrer oft geringen Übereinstimmung mit denjenigen des Großbetriebs bezw. der Versuchsgasanstalt nicht genügend praktischen Vergleichswert haben. Eisenlohr hält nach eingehenden Versuchen den Apparat allerdings für durchaus geeignet zur Bestimmung des Vergasungswertes und hat auch recht gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuchsgasanstalten erzielt (briefliche Mitteilung an den Ref.).

h) Auch **Farbe, Leuchtwert** und **Kältebeständigkeit** von Solarölen und Gasölen aus Braunkohlenteer usw. werden gelegentlich nach den S. 507 u. ff. beschriebenen Verfahren bestimmt; die Farbe ist für die Bewertung der Gasöle belanglos.

i) **Zur Unterscheidung von Braunkohlen- und Erdöldestillaten** dienen:

1. Die Graefesche Diazobenzolchloridreaktion. Die alkalischen Auszüge der Braunkohlenteeröle geben mit Diazobenzolchlorid rote Färbung oder Fällung, Petroleumprodukte bleiben farblos oder werden höchstens gelb bis gelbbraun gefärbt.

2. Werden 5 ccm Öl mit 30 ccm Natronlauge von 38° Bé. warm geschüttelt, so tritt nach 10 Min. langem Stehen im Wasserbad bei Braunkohlenteerölen schwarze Zwischenschicht auf. Zu dicke Öle werden mit kreosotfreiem Petroleum verdünnt.

3. Die Waller-Hüblsche Jodzahl beträgt nach Graefe bei Braunkohlenteerprodukten 52—77, bei Erdölprodukten 0—17.

4. Der Schwefelgehalt von Braunkohlendestillaten beträgt 0.7 bis 2 Proz., von normal raffinierten Erdöldestillaten bis 0,03 Proz.

IV. Paraffinmassen, -schuppen und fertiges Paraffin aus Braunkohlenteer.

a) **Paraffinbestimmung.** Für ungefähre Ermittelungen wird die Rohparaffinmasse auf 2—3° abgekühlt und zwischen Filtrierpapier oder Leinewand gepreßt. Von dem abgepreßten und gewogenen Paraffin wird der Schmelzpunkt bestimmt.

Die genaue Bestimmung des Paraffins in diesen Massen geschieht ebenso wie in den Paraffinschuppen nach S. 539.

Weichparaffinschuppen aus Braunkohlenteer, welche nicht mehr als 14 Proz. Öl enthalten, werden nach Eisenlohr (s. oben) wie folgt auf Paraffingehalt geprüft.

0,5 g Substanz werden in 100 ccm abs. Alkohol gelöst; zur Lösung werden 25 ccm Wasser zugegeben, und die Masse wird auf — 18 bis — 20° abgekühlt. Das Paraffin wird in der S. 486 beschriebenen Filtrier-

vorrichtung unter Anwendung der Saugpumpe filtriert und mit auf —18° abgekühltem Alkohol von 80° Tr. ausgewaschen, bis sich das Filtrat auf Wasserzusatz nicht mehr trübt. Das Paraffin wird nach Trocknung im Vakuumexsikkator bei 35—40° bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Die Gewichtskonstanz ist in 6—8 Stunden erreicht.

Nach Scheithauer hat sich auch das Verfahren von Zaloziecki (s. S. 488) zur Bestimmung des Paraffins in den Schuppen mit der Maßgabe bewährt, daß man die Schuppen in dem 15—20 fachen Gemisch von Amyl- und Äthylalkohol löst.

Die sonstigen Untersuchungen der Paraffinschuppen und fertigen Paraffine werden, wie S. 538 und unter „Kerzenmaterialien" beschrieben, ausgeführt.

b) Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt des Paraffins ist eines der wichtigsten Kriterien für die technische Brauchbarkeit des Materials, da ein Paraffin um so wertvoller ist, je höher sein Schmelzpunkt liegt.

1. Die Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen wird von einzelnen Fabriken den anderen Methoden gegenüber bevorzugt, weil sie nicht nur den Endpunkt des Schmelzens, sondern auch den für die technische Beurteilung wichtigen Beginn des Schmelzens zu beobachten gestattet; bei guten Paraffinen sollen Anfangs- und Endpunkt des Schmelzens nicht mehr als 2° auseinander liegen.

2. Die bekannte Hallesche Methode, die für die zolltechnische Untersuchung von Paraffinmaterialien in der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie vielfach noch benutzt wird, ist unpraktisch und diffizil auszuführen. Als Beginn des Erstarrens gilt hier die Paraffinnetzbildung in einem flüssigen Paraffintropfen, welcher auf heißem, sich allmählich abkühlenden Wasser schwimmt. Die vom „Verein für Mineralölindustrie in Halle a. d. S." angegebene Vorschrift lautet: Ein kleines mit Wasser gefülltes Becherglas, ca. 7 cm hoch, 4 cm Durchmesser, wird auf 70° erwärmt; auf das Wasser wird ein kleines Stückchen Paraffin geworfen von der Größe, daß es beim Zusammenschmelzen ein rundes Auge von höchstens 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dieses flüssig ist, taucht man in das Wasser ein Normalcelsiusthermometer so tief ein, daß das Quecksilbergefäß ganz vom Wasser bedeckt ist. Im Augenblick, wo sich am Paraffinauge ein Häutchen bildet, liest man den Erstarrungspunkt ab. Das Becherglas wird durch Glastafeln während des Versuchs vor Zugluft geschützt, auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen.

Man darf das Becherglas nur halb mit Wasser füllen und hat auch die Temperatur des Wassers jedesmal dem Erstarrungspunkt anzupassen, da sonst leicht Unstimmigkeiten in den Resultaten die Folge sind.

3. Der Shukoffsche Apparat (Chem.-Ztg. **25**, 1111; 1901) wird neuerdings für die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen in großem Umfang verwendet. Dieser Apparat (Fig. 97) ist eine handlichere Umformung der bekannten Dalicanschen und Finkenerschen Apparate zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fetten. Als Erstarrungspunkt gilt hier derjenige Wärmegrad, bei welchem

während der Abkühlung des geschmolzenen Paraffins das Thermometer deutlich längere Zeit stehen bleibt, oder derjenige höchste Wärmegrad, bis zu welchem das Thermometer von selbst nach einigem Verweilen auf einem Punkte ohne äußere Wärmezufuhr steigt.

Bei den von erheblichen Stearinsäurezusätzen freien Paraffinmassen wird immer nur Stehenbleiben, nicht aber von selbst stattfindendes Ansteigen der Temperatur beobachtet.

Nach Shukoffs Vorschrift werden 30—40 g der zu prüfenden Kerzenmasse im Gefäß a geschmolzen. Sobald die Temperatur der Masse auf etwa 5° oberhalb des Erstarrungspunktes gesunken ist, wird der Apparat stark und regelmäßig geschüttelt, bis der Inhalt deutlich trübe und undurchsichtig geworden ist. Dann wird ohne Schütteln jede Minute die Temperatur abgelesen und weiter beobachtet, bei welchem Punkt das Thermometer stehen bleibt, bzw. bis zu welchem höchsten Punkt es nach dem Stehenbleiben ansteigt.

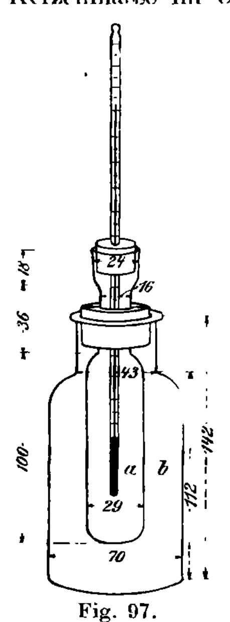


Fig. 97.

4. Galizische Methode (Bestimmung am rotierenden Thermometer) wird nach Graefe in der sächsisch-thüringischen Braunkohlenteerindustrie viel benutzt. Einige Gramm Paraffin werden in einer Schale geschmolzen, dann wird ein Thermometer in die Schmelze getaucht, bis das anfangs blind gewordene kugelförmige Quecksilbergefäß wieder blank erscheint. In einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben dreht man nun das Thermometer langsam um seine Achse und beobachtet die Temperatur, bei welcher der an der Thermometerkugel hängende Tropfen erstarrt und sich demzufolge mitzudrehen beginnt.

Die nach dem Shukoffschen Verfahren erhaltenen Ergebnisse zeigen bei Wiederholungsversuchen höchstens Unterschiede von wenigen Zehntelgraden und stimmen bedeutend besser überein als die nach der Halleschen Methode erhaltenen Zahlen. Bei der Methode am rotierenden Thermometer erhält man um 0,5—1° höhere Werte als bei dem Shukoffschen Verfahren. Bei besseren Paraffinkerzen differieren Beginn und Endpunkt des Schmelzens im Kapillarrohr um höchstens 2—4°, Anfang des Schmelzens liegt über 50°, Endpunkt zwischen 53 und 55°. Die geringeren Marken beginnen schon bei 47 bis 48° zu schmelzen. Endpunkt des Schmelzens und Erstarrungspunkt, nach Hallescher Methode bestimmt, liegen nahe bei einander, selten gehen die Unterschiede bis zu 2°. Die nach der Halleschen Methode gefundenen Zahlen liegen gewöhnlich etwas niedriger als die Endpunkte des Schmelzens im Kapillarrohr und meistens fast genau so hoch wie die nach Shukoff ermittelten Zahlen.

Graefe hat gezeigt, daß bei Mischungen von Montanwachs oder Hartparaffin mit minderwertigem Weichparaffin der Charakter des

Materials nur durch ein Verfahren richtig gekennzeichnet werden kann, welches wie das Shukoffsche die Beobachtung der Erstarrungswärme einschließt.

Neuerdings in den Handel gebrachte Paraffinkerzen mit einem Gehalt an Stearinsäureanilid zeigen nur scheinbar einen höheren Erstarrungspunkt; in Wirklichkeit ist dies nämlich die Temperatur, bei welcher das Anilid aus dem Paraffin auskrystallisiert.

5. Die Bestimmung des Tropfpunktes nach Finkener ist nur für zolltechnische Unterscheidung von Paraffin und Ceresin vorgeschrieben (Abtropfenlassen von einem Glasstab); besser eignet sich hierfür der Apparat nach Ubbelohde (S. 649).

c) **Die Kontraktion** des geschmolzenen Paraffins beim Erstarren beträgt nach Graefe 11—15 Proz.; höher schmelzende Paraffine zeigen größere Kontraktion.

d) **Bestimmung des Kolophoniums** geschieht wie bei Ceresin unter Auskochen mit 70 proz. Alkohol (s. S. 574).

e) **Sonstige Zusätze oder Verunreinigungen** werden nach den unter „Mineralschmieröle" beschriebenen Verfahren ermittelt.

f) **Gehalt an Weich- und Hartparaffin** wird nach S. 559 bestimmt.

g) **Unterscheidung des Braunkohlenteerparaffins von Erdölparaffin.** Weil das durch Schwelen von Braunkohlen und Schieferton erhaltene Paraffin in seiner technischen Verwendbarkeit gegenüber dem Erdölparaffin anders bewertet wird, und aus zolltechnischen Gründen ist die Feststellung der Herkunft eines Paraffins häufig von Wichtigkeit. Bei reinen Produkten kann nach Graefe der Nachweis in einfacher Weise derart geführt werden, daß man 1—2 ccm geschmolzenes Paraffin auf das gleiche Volumen konz. Schwefelsäure schichtet und einige Zeit bei Wasserbadtemperatur unter Vermeidung starken Schüttelns stehen läßt. Petrolparaffine bleiben dabei hell oder färben höchstens die Säure, die aber auch klar bleibt, während Schwelparaffine (Braunkohlenteer- und Schieferteerparaffine) sich gelb bis braun färben und gewöhnlich auch die Säure trüben. Ein anderer Unterschied besteht nach Krey und Graefe darin, daß die Jodzahlen reiner Petroleumparaffine 0,4—1,9 betragen, bei Schwelparaffinen dagegen 3,3—5,8.

Jedoch versagen beide Prüfungsarten bei rohen und teilweise gereinigten Produkten. Ein in jedem Falle brauchbares Verfahren von Marcusson und Meyerheim beruht darauf, aus den Paraffinen die in mehr oder minder geringfügigen Mengen stets vorhandenen öligen Anteile abzuscheiden und auf Jodzahl zu prüfen. Man verfährt dazu zweckmäßig wie folgt:

100 g Paraffin werden in 300 ccm Äthyläther unter Erwärmen gelöst und mit dem gleichen Raumteil 96 proz. Alkohol versetzt; bei stark ölhaltigen Rohparaffinen genügt es, 50 g Material und die Hälfte der angegebenen Reagenzien zu verwenden. Das beim Abkühlen mit fließendem Wasser ausfallende Paraffin wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, das Filtrat durch Abdestillieren vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 50 ccm Äther gelöst und mit 50 ccm 96 proz. Alkohol

von neuem gefällt. Die Fällung wird jetzt aber, um das feste Paraffin möglichst scharf abzutrennen, bei — 20° vorgenommen (entsprechend dem Paraffinbestimmungsverfahren nach Holde). Die vom Niederschlag befreite Alkoholätherlösung ergab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die öligen Anteile, welche in einigen Fällen noch durch schwarze harzartige Teilchen verunreinigt waren. Zur Entfernung der Harzstoffe wurde mit leicht siedendem Benzin aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingedampft. Von dem Rückstande, welcher teils rein ölig war, teils weichparaffinartiges Aussehen zeigte, wurde dann die Jodzahl nach dem bekannten Verfahren von Hübl-Waller bestimmt.

Nach diesem Verfahren beträgt die Jodzahl der aus Erdölparaffinen abgeschiedenen öligen Anteile 3—12. die Jodzahl der entsprechenden Öle aus Braunkohlen- und Schieferteerparaffin 18—31, und zwar treten diese Unterschiede bei gereinigten und rohen Paraffinen in gleicher Weise auf.

V. Fertige Paraffin- und Kompositionskerzen.

a) Begriffsfeststellung. Alle Paraffinkerzen enthalten kleine Mengen, 1—2 Proz., Stearin, welche zur Erleichterung des Herausbringens der gegossenen Kerzen aus den Formen zugesetzt werden. Kompositionskerzen sind solche Kerzen, die aus wechselnden Mengen Paraffin und beträchtlichen Mengen Stearin (in der Regel ⅓ Stearin) bestehen. Durch den großen Stearinzusatz verlieren die Kerzen die Transparenz der Paraffinkerze und werden den höherwertigen Stearinkerzen somit auch äußerlich ähnlicher; der Stearinzusatz wird bei der Herstellung ständig kontrolliert, damit er sich innerhalb der zulässigen Grenzen bewegt. Die untere Grenze ist durch die bei geringen Stearinzusätzen beginnende Transparenz des Gemisches, die obere durch die Preisdifferenz von Paraffin und Stearin bedingt. Nach Krey differiert der Stearingehalt in Spitze und Fuß der Kompositionskerzen oft um 2—3 Proz.; diese Differenz rührt nach Graefe (Braunkohle 3, 109) von der in verschiedenen Schichthöhen ungleichartigen Temperatur des Kühlwassers her, durch welches die gegossenen Kerzen zum Erstarren gebracht werden.

Zu Kompositionskerzen wählt man meistens nicht das sehr hoch schmelzende, sondern ein niedriger, nahe bei 50° schmelzendes Paraffin. Ein Zusatz von wesentlich unter 49° schmelzendem Paraffin zur Kompositionskerze gilt als Qualitätsverminderung.

Der Schmelzpunkt der Mischungen von Stearin und Paraffin liegt entsprechend dem Raoultschen Gesetz niedriger als der berechnete mittlere Schmelzpunkt. Nach Graefe kann man den Schmelzpunkt eines Paraffingemisches berechnen nach der Formel

$$\frac{f \cdot a + f' \cdot b}{a + b},$$

wo f und f′ die Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten, a und b die angewendeten Mengen bedeuten.

b) Alkoholkerzen. Vor mehreren Jahren kamen auch Paraffinkerzen in den Handel, bei denen der äußere Eindruck der weißen Stearinkerze durch Alkoholzusatz zu Paraffinkerzen unter wesentlich geringerem Stearinzusatz, als dies sonst bei Kompositionskerzen üblich ist, erreicht wird. Durch Verdunsten des Alkohols, insbesondere beim Brennen, wird die Kerze allmählich durchsichtiger.

Zur Bestimmung der Menge der flüchtigen Zusätze schmilzt man nach Graefe (Laboratoriumsbuch S. 110) 5—10 g des Materials in einem gewogenen Reagenzglas und bläst fünf Minuten lang einen nicht zu schnellen trockenen Luftstrom durch die geschmolzene Masse. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Gehalt an flüchtigen Stoffen.

c) Prüfung. Die Untersuchung der Kerzen gestaltet sich nach Graefe (Seifensiederzeitung **1909**, 1279 und 1332) folgendermaßen:

Ob eine Kerze eine reine Paraffin- oder eine Kompositionskerze ist, kann man häufig schon durch den bloßen Augenschein ermitteln, da Paraffinkerzen ein mehr durchscheinendes, Kompositionskerzen ein mehr milchiges, undurchsichtiges Äußere zeigen. Da die Zusammensetzung der Kerze am Kopf- und am Fußende verschieden ist (siehe S. 564), so wird zur Analyse die ganze Kerze aufgeschmolzen, und der Docht entfernt; von der gut durchgerührten Schmelze werden die einzelnen Proben entnommen.

1. Stearinsäuregehalt. 10 g Material werden im Becherglas mit 50 ccm 50 proz. Alkohol versetzt, durch Erwärmen zum Schmelzen gebracht und nach Zusatz von Phenolphthalein mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert. (Die Kalilauge hat gegenüber der Natronlauge den Vorteil, daß die Kaliseifen nicht so schnell erstarren als die Natronseifen.) Man läßt die titrierte Lösung erkalten, hebt den Paraffinkuchen ab, den man mit Wasser wäscht, nochmals mit heißem Wasser aufschmilzt abermals erstarren läßt, trocknet und wägt. Die mit den Waschwässern vereinigte Seifenlösung wird nach Verdünnen mit Wasser auf 200 ccm mit Salzsäure schwach angesäuert, die ausgeschiedenen Stearinsäureflocken abfiltriert, mit Wasser mineralsäurefrei gewaschen, mit Wasser aufgeschmolzen und der erstarrte Kuchen getrocknet und gewogen. Der titrimetrische und gravimetrische Befund differieren nur ganz unerheblich voneinander.

Von dem abgeschiedenen Paraffin und Stearin bestimmt man den Schmelzpunkt nach einem der oben beschriebenen Verfahren, und zwar findet man den Schmelzpunkt der Komponenten bei stearinsäurereichen Gemischen stets höher als den der ursprünglichen Kerze, da durch den Stearinsäurezusatz der Schmelzpunkt des Paraffins herabgesetzt wird.

Den Gehalt des Stearins an Ölsäure bzw. Isoölsäure (Jodzahl 90,1) ergibt die Bestimmung der Jodzahl. Eine Jodzahl von 4,5 würde demnach einem Gehalt von 5 Proz. Ölsäure oder Isoölsäure entsprechen.

Zur Untersuchung des abgeschiedenen Paraffins auf Herkunft aus Erdöl oder Braunkohlenteer kann das S. 563 angegebene Verfahren dienen.

2. Gehalt an Weichparaffin. In dem nach 1 abgeschiedenen stearinsäurefreien Paraffin wird der Gehalt an Weichparaffin nach S. 559 bestimmt.

3. Bei der photometrischen Prüfung der Kerzen ist festzustellen, ob sie rußen, ablaufen und beim Auslöschen riechen. Bei genauen photometrischen Messungen, die ähnlich den beim Leuchtöl angegebenen ausgeführt werden, hat sich gezeigt, daß reine Paraffinkerzen bei gleichem Materialverbrauch mehr Licht liefern als Kompositionskerzen.

4. Prüfung auf Säureamide, Montanwachs und Carnaubawachs. Um Kerzen aus Weichparaffinen höhere Stabilität zu geben, werden ihnen Stearinsäureanilid und ähnliche Säureamide (Patent von C. Liebreich), Montanwachs und Carnaubawachs zugesetzt. Die stickstoffhaltigen erstgenannten Verbindungen geben beim Schmelzen der Kerzenmasse mit metallischem Natrium und Behandeln der gelösten Schmelze mit Eisenvitriol und Eisenchlorid Berlinerblau.

Die Zusatzstoffe kann man im Paraffin anreichern durch Erwärmen der Masse auf 5—10° unter dem scheinbaren Schmelzpunkt, Abpressen im erwärmten Filtertuch mit erwärmten Platten und Behandeln des geschabten Rückstandes mit kaltem Benzol, in dem sich nur Paraffin leicht, Stearinsäureanilid, Montanwachs und Carnaubawachs aber schwer lösen. Die beiden letzteren sind nach Untersuchungen von Graefe (Laboratoriumsbuch S. 88) durch Verseifungs- und Säurezahl zu identifizieren. Der genannte Autor fand die in Tab. 22 zusammengestellten Werte.

Tab. 22.

	Montanwachs			Carnaubawachs	
	Probe I	Probe II	Probe III	Probe I	Probe II
Säurezahl	101,6	71,0	42,4	13,78	10.60
Verseifungszahl	101,6	73,8	62,0	75,38	80,60
Ätherzahl	—	2,8	19,6	61,60	70,00

5. Biegeprobe. Diese Probe kennzeichnet die Neigung der Kerzen zum Verbiegen, welche vom Gehalt an Weichparaffin abhängig ist:

22 cm lange Kerzen, welche an der Spitze 16 mm, am Fuß etwa 18 mm stark sind, werden an ihrem Kopfende in runde Löcher eines senkrecht aufgestellten Brettes horizontal eingefügt und auf Biegung unter dem Eigengewicht geprüft.

Der herausragende Teil der Kerze wird 21 cm lang gewählt. Nach einstündigem Stehen bei 22° wird die Durchbiegung der Kerzen in Millimetern ermittelt. Je größer die Durchbiegung in einer Stunde, um so geringwertiger ist, ceteris paribus, das Material.

Bei Untersuchung anders geformter Kerzen ist das Material in die für die Biegeprobe angegebene Form zu bringen. Zu diesem Zwecke wird die (Metall-)Form angewärmt; die etwas über den Erstarrungspunkt

erwärmte Masse wird in die Form eingegossen und diese in Kühlwasser von Zimmertemperatur bis zum Erstarren der Masse gekühlt.

Die Biegeprobe soll nur mit Kerzen vorgenommen werden. die sich wenigstens 6 Stunden außerhalb der Form und dabei mindestens 3 Stunden in dem Raum befinden, in dem die Biegeprobe vorgenommen wird.

VI. Montanwachs.

Durch Extraktion mittels Benzin oder Benzol läßt sich nicht das gesamte in einer Schwelkohle enthaltene Bitumen, welches durch Verschwelung zu gewinnen ist, erhalten. 40—50 Proz. des letzteren, bisweilen auch bis 90 Proz. und darüber verbleiben beim Extrahieren in der Kohle. Der Schmelzpunkt des mit Benzin, Benzol oder geschmolzenem Naphthalin extrahierten Bitumens liegt zwischen 70 und 80°, zuweilen höher, zuweilen auch bedeutend niedriger. Nach Scheithauer („Das Bitumen der Braunkohle", Braunkohle **3**, 97—98; 1904) ist der Schmelzpunkt des Bitumens nicht nur von dem benutzten Lösungsmittel, sondern auch von der Art der Kohle abhängig.

Das durch Extraktion gewonnene Rohbitumen besteht nach Untersuchungen von Hell (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 556; 1900), G. Krämer und Spilker (Ber. **35**, 1212; 1902) aus Estern hochmolekularer Säuren, freien Säuren und schwefelhaltigen Begleitstoffen. Hübner (Inauguraldissertation. Halle 1903) fand einen ketonartigen Körper $C_{16}H_{32}O$ als Bestandteil des Bitumens, Hell die Montansäure $C_{29}H_{58}O_2$.

Durch trockne Destillation wird das Bitumen, wie sich aus der Zusammensetzung des Teers ergibt, in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, saure und basische Stoffe unter Abscheidung von Wasser und Kohlensäure zersetzt.

Ramdohr (D.R.P. 2232) hat zuerst 1869 und 1878 versucht, durch Behandeln der Schwelkohle mit Dampf Bitumen zu erhalten; dieses bestand aber aus Teer und festem Bitumen und erforderte zu kostspielige Verarbeitung. Erst 1897 hat E. v. Boyen (D.R.P. 101 373 vom 1. Juli 1897) nochmals mit besserem Erfolg die Gewinnung von Bitumen aufgenommen, indem er die grubenfeuchte Braunkohle mit überhitztem Wasserdampf oder die getrocknete Kohle mit Extraktionsmitteln auf Bitumen verarbeitete. Aus dem Bitumen erhielt er Montanwachs durch mehrfaches Destillieren mit auf 250° erhitztem Wasserdampf, später durch Destillieren im Vakuum. So wurde ein über 80° schmelzendes, krystallisiertes, weißes Produkt erhalten.

Das rohe Bitumen wird man ähnlich wie rohes Erdwachs auf fremde mechanische Verunreinigungen, Schmelzpunkt usw. prüfen und fremde Zusätze feststellen, soweit dies nach den bekannten Konstanten (s. auch unter „Kerzenmaterialien", Bd. III) möglich ist. Das gereinigte Produkt wird man auf Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt und gleichfalls auf Gegenwart von Zusätzen prüfen müssen.

Die hohe Säurezahl (S. Tab. 22, S. 566) des destillierten Bitumens (Montanwachses) rührt daher, daß bei der Destillation mit Wasserdampf die

Ester des rohen Bitumens in freie Fettsäure und Alkohol bzw. Kohlenwasserstoffe gespalten werden.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl von Montanwachs ist zu berücksichtigen, daß nach Versuchen von Marcusson (Chem. Rev. 15, 193; 1908) rohes Montanwachs durch doppeltnormale alkoholische Lauge weder über freier Flamme noch unter Druck völlig verseifbar ist; dies gelingt erst, wenn man z. B. 10 g Wachs mit 50 ccm Benzol[1]) und 50 ccm 2 n. alkoholischer Lauge 8 Stunden lang verseift und 100 ccm abs. Alkohol bis zur völligen Lösung hinzufügt.

Eine Zusammenstellung neuerer Arbeiten über die Bestandteile und Bearbeitung des Montanwachses findet sich bei Holde, Mineralöle, III. Aufl., S. 256 u. ff. Erwähnt sei dazu noch die Arbeit von Eisenreich (Chem. Rev. 16, 211; 1909).

O. Schieferteer.

Der jetzt in Schottland geschwelte Schiefer gibt gegenüber der früher dort verarbeiteten Bogheadkohle, die bis 35 Proz. Teer lieferte, nur 8—14 Proz. Teer. Der Messeler bituminöse Schiefer gibt 6 bis 10 Proz. Teer. Die Schwelfähigkeit wird in gleicher Weise wie bei den Kohlen geprüft (siehe S. 555); sie lieferte folgende Zahlen (Tab. 23):

Tab. 23.

Destillate	Schottischer Schieferteer Proz.	Messeler Teer Proz.
Naphtha	4	4
Öldestillat	48	50—55
Rohparaffin	12	12—15
Koks, Gas und Verlust	35	33

Im großen wird in stehenden kontinuierlich arbeitenden Retortenöfen der Systeme Henderson und Young-Beilby unter Mitwirkung von überhitztem Wasserdampf geschwelt. Die hierbei entstehenden Gase werden mit minderwertigem oder ausgekoktem Schiefer unter den Retorten verheizt und dienen ferner zur Beleuchtung der Arbeitsräume oder zum Betriebe der Motoren. Das Schwelwasser enthält ca. 0,6 Proz. Ammoniak und wird dementsprechend auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Die Messelschen Schwelwasser liefern noch Brenzkatechin.

Der Schieferteer (spezifisches Gewicht 0,850—0,900, Schmelzpunkt sehr schwankend) wird in gleichen oder ähnlichen Blasen wie der Braunkohlenteer, aber ohne vorherige chemische Reinigung, destilliert, in Schottland meistens ohne Vakuum, in Messel ausschließlich mit Vakuum. Die Unterstützung der Destillation durch Wasserdampf ist bei Schieferteer unschädlich. Die Öldestillate sind etwa die gleichen

[1]) Noch besser dürfte die Verwendung von Xylol statt Benzol entsprechend einem neueren Vorschlag von Ragnar Berg für Bienenwachs sein.

wie beim Braunkohlenteer und werden auch entsprechend verarbeitet und geprüft. Die Paraffinkrystallisation geschieht in Messel unter steter Bewegung. Überall wird zum Auskrystallisieren künstliche Abkühlung durch Kältemaschinen benutzt.

P. Ichthyol.

Begriffserklärung. Unter „Ichthyol" versteht man im allgemeinen ein aus schwefelreichem Rohöl, welches durch Destillation von bituminösem Seefelder Schiefer (Tirol) usw. gewonnen wird, durch Sulfurieren und Neutralisieren mit Ammoniak oder Soda erhaltenes wasserlösliches Öl, welches unter dem Namen Ammonium sulfoichthyolicum usw. in den Handel kommt und bis zum Jahre 1900 wohl ausschließlich von der Hamburger Ichthyolgesellschaft Cordes, Hermanni & Co. hergestellt wurde. (Lüdy, Chem.-Ztg. 27, 984; 1903, und Pharm. Centralh. 1903, 795.) Das Ichthyol dient mit gutem Erfolg vielseitigen therapeutischen Zwecken, z. B. bei Rheumatismus, Hautekzemen, Entzündungen usw. In den letzten Jahren sind verschiedene Konkurrenzprodukte unter dem Namen „Ichthyopon" usw. in den Handel gekommen. Der Name Ichthyol ist von Schröter, welcher zuerst 1883 ein Patent zur Herstellung von Ichthyol genommen hat, deshalb gewählt, weil sich in dem Schiefer, aus welchem das Rohöl durch Destillation gewonnen wird, Abdrücke von Fischen finden (ἰχθύς = Fisch, Oleum = Öl).

Eigenschaften des Rohöls. Das zur Darstellung des Ichthyols dienende Rohöl ist durchsichtig, braungelb, hat 0,865 spez. Gew. und siedet zwischen 100 und 255°. Die verschiedenen Fraktionen riechen nach Merkaptanen, erinnern aber auch im Geruch an Petroleum. Verdünnte Säuren entziehen dem Öl geringe Mengen N-haltiger Basen, die nach Dippelschem Öl riechen. Die Dämpfe färben konz. Schwefelsäure violett bis blau.

Elementaranalyse: 77,25—77,94 Proz. C, 10,5 Proz. H, 10,7 Proz. S und 1,1 Proz. N. Alkoholisches Kali und Natriumamalgam entziehen dem Öl keinen S. (Baumann und Schotten durch Pharm. Centralh. 1883, 477.) Nach Schröter enthält das Rohöl nur 2,5 Proz. S; dieser steigt erst durch die Sulfurierung auf 10 Proz. (Pharm. Centralh. 1883. 113). Es scheint hiernach, als ob Baumann und Schotten, auf deren Prüfung sich auch die nachstehenden Angaben beziehen, ein anderes Öl als Schröter geprüft haben.

Nach dem D.R.P. 216 906 von N. Zwingauer erhält man bei der Destillation des zerkleinerten bituminösen Gesteins im Vakuum unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf ein dickes, braunes, nur schwach riechendes schwefelhaltiges Öl vom spez. Gew. 1,0 und der Viskosität 17.7, das sich leicht sulfurieren läßt und höheren therapeutischen Wert haben soll.

Eigenschaften des Ichthyols. Das Ichthyol löst sich in Wasser mit brauner Farbe unter Fluoreszenz klar auf; stärkere Säuren fällen

aus der Lösung ein Harz, das eine in Wasser lösliche, stickstofffreie organische Säure ist und aus der Lösung wieder durch Mineralsäuren abgeschieden wird. Das Ichthyol ist nach Baumann und Schotten auch stickstofffrei. Offenbar haben Baumann und Schotten also nur das Natrium sulfoichthyolicum geprüft, denn sie stellten auch als Formel $C_{28}H_{36}Na_2S_3O_6$ fest. Schwefel fanden sie hiernach 15,73 Proz. Der Schwefel scheint zum Teil als Sulfogruppe, zum Teil nach Art des Merkaptanschwefels oder der organischen Sulfide direkt in Verbindung mit Kohlenstoff zu stehen. Da die Sulfosäuren als solche keine Wirkung auf den tierischen Organismus ausüben, beruht die therapeutische Anwendung des Ichthyols insbesondere auf dem an Kohlenstoff gebundenen Schwefel, während die Sulfogruppe nur die Wasserlöslichkeit und leichte Resorbierbarkeit des Präparats bedingt.

Prüfung des Ichthyols. Nach den Bestimmungen der deutschen Pharmakologenkommission 1886 soll sich das Ichthyol in Wasser oder in einem Gemisch von gleichen Teilen Weingeist und Äther klar auf lösen. Nach den Angaben von Lüdy finden sich als Verunreinigungen Ammoniumsulfat und kleine Ölmengen (Pharm. Centralh. 1903, 797).

Q. Torfteer.

Die große Ausdehnung der Torfmoore hat schon zu zahlreichen Problemen und Patenten hinsichtlich einer guten Ausnutzung der Torf lager Veranlassung gegeben. Wesentlich ist zunächst die billige und unabhängig von der Witterung zu vollziehende Beseitigung des etwa 90 Proz. betragenden Wassergehalts der Torfmassen unter entsprechender Herabminderung ihres Volumens. Am vorteilhaftesten hat sich für diesen Zweck die Schwelerei bewährt, bei der die abziehenden Feuergase gleich den Torf vortrocknen. Der aus den Pressen kommende Torf kann nach der Vortrocknung unbeschadet transportiert und in Luftschuppen sich selbst überlassen bleiben. Die übrigen auf eine Trocknung abzielenden Patente sind meistens zu kompliziert und gestatten nicht eine genügende Verringerung des Torfvolumens.

Bei der Schwelerei wird der Torf entweder ganz verkokt — der Koks wird dann statt Holzkohle in der Metallurgie benutzt — oder halb verkohlt, so daß eine gute Heizkohle entsteht. Als Schwelprodukte resultieren so 4 oder 2 Proz. Teer, 40 bzw. 36 Proz. Schwelwasser, 21 bzw. 12 Proz. Gase.

Zur Versuchsschwelung im Laboratorium ist eine gute Durchschnittsprobe von etwa 0,5 kg aus einer eisernen Retorte zu destillieren. Der Aschengehalt soll 6—8 Proz. nicht übersteigen. 70 Proz. des erhaltenen Teers werden wie bei der Braunkohle als Ausbeute des Großbetriebes berechnet. Der zu verschwelende Torf hat 20—30 Proz. Wassergehalt. Entsprechend der natürlichen Stellung des Torfes zwischen Holz und Kohle enthält das Schwelwasser hauptsächlich Ammoniak, Methylalkohol und Holzessig.

Bei der Analyse des Schwelwassers wird der Ammoniakgehalt durch Destillation mit Natronlauge und Auffangen des entwickelten Ammoniaks in ½normaler Schwefelsäure bestimmt; 1 ccm ½N-Säure entspricht 0,033 g Ammonsulfat. Essigsäure wird nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch Wasserdampfdestillation abgetrieben und mit Normalnatronlauge titriert; 1 ccm Normallauge entspricht 0,079 g essigsaurem Kalk. Die Bestimmung des Methylalkohols erfolgt nach mehrmaliger Rektifikation in Kolonnenapparaten als Jodmethyl (siehe Klar, Holzverkohlung **1904**, 223).

Der dem Braunkohlenteer ähnliche Torfteer wird auch entsprechend verarbeitet auf wenig Photogen, Solaröl, Gasöl, Paraffin und die zugehörigen Kreosote.

Eine größere technische Bedeutung hat der nur in untergeordneten Mengen bisher erhaltene Torfteer noch nicht gewonnen.

Die chemische Zusammensetzung der Teere aus Schiefer und Torf ist derjenigen von Braunkohlenteer qualitativ sehr ähnlich, weicht aber in quantitativer Hinsicht von dieser sehr ab.

Torfteer liefert im Durchschnitt: Turfol und Solaröl 10—20 Proz., Mittelöl 10—20 Proz., Paraffin 1—4 (6) Proz., Kreosot 30—40 Proz., Koks und Verlust 20—30 Proz.

R. Erdwachs.

I. Vorkommen, Eigenschaften und Zusammensetzung.

Rohes Erdwachs wird hauptsächlich in Galizien durch Bergbau gefördert. Es stellt im Rohzustand eine schwarze wachsartige Masse mit matter Oberfläche von kaum wahrnehmbarem oder schwach bituminösem Geruch dar. Es schmilzt je nach der Qualität, dem Gehalt an öligen Beimengungen, gegen 60—85° und ist im Gegensatz zu Paraffin amorph. Die Hauptmasse des Erdwachses besteht aus hochmolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, in den Nebenbestandteilen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und gefärbten, oxydierten Stoffen. Ceresin besteht aus den höheren, Paraffin aus den etwas niedrigeren, tiefer schmelzenden Homologen der Paraffinreihe.

II. Reinigung.

Das rohe Erdwachs, auch Ozokerit genannt, wird in der Regel mit etwa 20 Proz. konz. Schwefelsäure gereinigt, d. h. von den färbenden Stoffen befreit, wobei etwa 20 Proz. Wachs verloren gehen. Die saure Masse wird mittels der kohligen Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation weiter gereinigt, wodurch naturgelbes Wachs erhalten wird. Durch wiederholte Reinigung, wobei die Rückstände in erwärmten Filterpressen von dem gereinigten Erdwachs (Ceresin) getrennt und die in der Kohle verbleibenden Ceresinmengen durch Extraktion mit Benzin gewonnen werden, erhält man weiße Fabrikate, deren Wert nach der Farbe und Höhe des Schmelzpunktes beurteilt wird.

III. Die Prüfung auf Ausbeute

beim Raffinieren geschieht nach B. Lach- v. Boyen (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 383; 1898), durch Erhitzen von 5 g Rohwachs mit 18 Proz. (0,45 ccm) konz. Schwefelsäure auf 180 bis 200° bis zum Verschwinden der schwefligsauren Dämpfe. In die heiße Masse werden 10 Proz. Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände, die nahe bei 140° getrocknet wurden) und etwa 6 g extrahiertes Sägemehl oder ein anderes Auflockerungspulver eingerührt. Die erkaltete Masse wird im Graefeschen Extraktionsapparat (Fig. 98) mit Benzin extrahiert. Die Menge des Benzinextraktes ergibt die Ausbeute. Im Soxhlet-Apparat dauert die Extraktion, wenn ein sehr hartes, z. B. sog. Marmorwachs vorliegt, zu lange, weil das Extraktionsgut nicht heiß genug wird; daher ist allgemein für solche Produkte der Extraktionsapparat von Graefe, bei dem sich das Extraktionsgut unmittelbar im Siedekolben befindet, vorzuziehen.

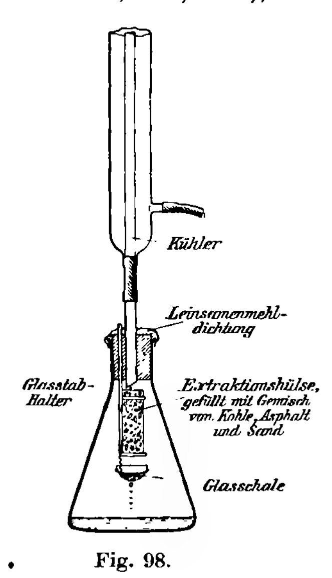


Fig. 98.

IV. Verfälschungen und Prüfung.

Da Erdwachs und Ceresin sehr teuer sind — sie dienen zur Fabrikation von Kabeln, Walzenmassen, Luxus- und feinen Kirchenkerzen usw. — so werden sie sehr häufig, und zwar meistens mit dem billigeren Paraffin, verfälscht. Seit einer Reihe von Jahren wird Ozokerit im Gemisch mit Paraffin raffiniert, so daß man handelstechnisch auch paraffinhaltige raffinierte Ozokerite als Ceresin bezeichnet.

a) **Gegenwart von Paraffin** ist oft schwer zu erkennen.

Bei erheblichen Zusätzen ist Paraffin im Rohwachs durch die starke Verringerung des Raffinationsverlustes zu erkennen, den das Material beim Behandeln mit Schwefelsäure erleidet.

1. Da Paraffin in der Regel einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als Ceresin hat, meistens 50—54°, weichere Sorten bis zu 35°, härtere bis zu 60°, Ceresin dagegen 61—78°, so kann man auch aus dem Schmelzpunkt der zu untersuchenden Probe bis zu einem gewissen Grade Schlüsse auf grobe Paraffinzusätze ziehen.

2. Spez. Gewicht von Paraffin (ep. 44—58°) liegt bei + 15° zwischen 0,867 und 0,915; der Schmelzpunkt steigt mit dem Gewicht. Ozokerit vom Schmelzpunkt 56—82° hat je nach der Höhe des Schmelzpunktes spez. Gew. = 0,912—0,943. Hiernach lassen sich auch aus dem spez. Gewicht Schlüsse auf Reinheit ziehen.

3. Paraffin besitzt ein geringeres Lichtbrechungsvermögen als Ceresin, worauf Ulzer und Sommer (Chem.-Ztg. 30, 142; 1906), ein Verfahren zur Unterscheidung gründen. So zeigt im Butterrefraktometer Paraffin die Refraktion 1,6—6,8, Ceresin von 11,5—13, nach Versuchen von Marcusson und Schlüter ist bei reinen Ceresinen sogar eine Refraktion 12,1 bis zu 17,7 beobachtet worden (siehe unter 4). In Zweifelsfällen wird die Lichtbrechung der mit Paraffin angereicherten alkoholischen Extrakte geprüft.

4. Der einwandfreie Nachweis von Paraffin in Ceresin und die quantitative Bestimmung erfolgt nach einem Verfahren von Marcusson und Schlüter (Chem.-Ztg. 31, 348; 1907,) das in seiner qualitativen Form zuerst von Graefe angegeben wurde. Die Methode beruht darauf, daß von einer Lösung von Ceresin in Schwefelkohlenstoff durch Ätheralkohol in bestimmten Verhältnissen etwa 60 Proz. Ceresin ausgefällt werden, während Paraffin unter diesen Bedingungen in Lösung bleibt.

3 g des zu untersuchenden Ceresins oder des mit Schwefelsäure nach Boyen behandelten Ozokerits werden mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff kurze Zeit bis zur vollständigen Lösung am Rückflußkühler erwärmt. Etwa ungelöst bleibende Anteile (Verunreinigungen) werden abfiltriert. Die klare Lösung wird in einem Wasserbade auf 25° abgekühlt, mit 300 ccm Alkohol (96 proz.) -Äther (1 : 1) von 25° versetzt und alsdann noch kurze Zeit im Wasserbade belassen; der Niederschlag wird abgesaugt, in Benzol gelöst und nach Abdampfen des Lösungsmittels gewogen. Erhält man 55 Proz. Fällung, so liegt kein Verdacht auf Verfälschung vor. Sind weniger als 45 Proz. ausgefallen, so ist sicher Paraffin zugegen. Erhält man zwischen 45 und 55 Proz. liegende Werte, so ist Prüfung der Mutterlaugen erforderlich. Man destilliert von der Mutterlauge etwa 15 ccm Lösungsmittel ab und saugt den beim Erkalten entstehenden Niederschlag ab; die gleiche Arbeitsweise wird noch zweimal wiederholt, so daß im ganzen außer Fällung 1 noch drei Fraktionen erhalten werden. Sämtliche vier Fällungen werden nun auf krystallinische Struktur und auf Brechungsvermögen bei 100° geprüft. Bei Gegenwart merklicher Mengen Paraffins ist schon makroskopisch in den letzten Fällungen deutlicher Krystallglanz wahrnehmbar. Das Brechungsvermögen nimmt zwischen der ersten und zweiten Fällung ganz erheblich ab, während bei reinem Ceresin ein allmählicher Abfall stattfindet. Ferner ist bei reinen Ceresinen das Brechungsvermögen der ersten Fällung nur wenig höher als dasjenige des Ausgangsmaterials, bei verfälschten ist dagegen die Erhöhung ganz erheblich. So zeigten sich bei reinen Ceresinen und bei Mischungen mit Paraffin folgende Werte (s. Tab. 24, S. 574).

Quantitative Prüfung. Die Abnahme im Gewicht der ersten Fällungen bei wachsendem Paraffingehalt ist hinreichend gesetzmäßig, um hierauf eine quantitative Bestimmung des Paraffins zu gründen. Sowohl bei reinem Ceresin als auch bei beliebigen Mischungen mit Paraffin fallen etwa 60 Proz. des in der Mischung enthaltenen

Tab. 24.

Material	Refraktometeranzeige bei 90°				
	ursprünglich	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
Reines Ceresin	14,5	15,8	11,5	7,3	5,0
- -	17,1	19,7	11,9	7,8	9,4
Ceresin + 50 % Paraffin .	7,5	16,7	6,9	1,2	0
- + 50 % - .	7,5	17,8	5,6	0,6	0

Ceresins nieder. Die Berechnung des Paraffingehaltes aus der Menge der ersten Fällung erfolgt nach der Gleichung

$$x = \frac{5}{3} (60—a),$$

wobei x den gesuchten Paraffingehalt in Prozenten und a die Menge der ersten Fällung in Prozenten bedeutet.

Die Fehlergrenze der Paraffinbestimmung beträgt nach bisherigen Versuchen 5—10 Proz.

b) **Zusätze von Kolophonium** werden in der Probe durch erschöpfendes Auskochen mit 70 proz. Alkohol nachgewiesen; die vereinigten Auszüge werden nach völligem Erkalten filtriert. Aus der klaren Lösung wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wird bei 110—115° bis eben zur Klarflüssigkeit getrocknet und gewogen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Fettsäuren wird der mit 70 proz. Alkohol erhaltene Auszug nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nach der S. 620 gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet.

c) **Erdölrückstände** geben sich im Erdwachs dadurch zu erkennen, daß sie, mit Petroleumbenzin behandelt, starke Asphaltniederschläge geben, welche in Benzol löslich sind und, aus der Benzollösung abgedampft, einen festen schwarzglänzenden Asphaltlack hinterlassen, während rohes Erdwachs sich in Benzin fast völlig löst bzw. nur äußerst geringfügigen wenig charakteristischen Rückstand (mechanische Verunreinigungen) hinterläßt.

d) **Mineralische Zusätze** wie Talk, Kaolin, Gips werden nach dem Veraschen oder Auflösen des Erdwachses in Benzin durch Untersuchung des Rückstandes nach den bekannten analytischen Verfahren qualitativ und quantitativ ermittelt.

e) **Zusätze von Stearin, Palmitin, Japanwachs, Talg usw.** werden nach den S. 565 und im Abschnitt „Fette, Öle und Wachse" beschriebenen Verfahren festgestellt.

f) **Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt** werden, wie unter Paraffin und S. 561 beschrieben, ermittelt. In der Regel wird bei Ceresin der Schmelzpunkt im Kapillarrohr, neuerdings häufig auch der Tropfpunkt nach Ubbelohde, bei rohem Erdwachs und bei zolltechnischen Prüfungen fast nur der Tropfpunkt festgestellt.

Untersuchung der Schmiermittel.

Von

Prof. Dr. D. Holde.

(Mitbearbeitet von Dr. G. Meyerheim.)

Die Schmiermittel vermindern die Reibung bei Maschinenlagern, Zylinderkolben usw. dadurch, daß sie die aneinander gleitenden Maschinenteile voneinander trennen und somit die Reibung der festen Körper aneinander in das flüssige oder vaselinartige Schmiermittel verlegen. Soll das Schmiermittel nun seinen Zweck erfüllen, so muß es fest an den zu schmierenden Metallflächen haften und darf dem Druck der bewegten Teile nur allmählich nachgeben, auf keinen Fall aber aus den Lagern ganz herausgepreßt werden. Je größer das Anhaftvermögen an den Metallflächen und die innere Reibung des Schmiermittels ist, um so eher widersteht es dem auf das geschmierte Lager ausgeübten Druck.

Je nach der Art der zu schmierenden Maschinen sind eine ganze Reihe der verschiedensten Schmiermittel im Gebrauch: über deren Auswahl nach Maßgabe des besonderen Verwendungszwecks siehe „Großmann, Die Schmiermittel", Kapitel VI.

Als Schmiermittel werden bei Maschinen, Transmissionen, Wagenachsen, Dampfzylindern, Turbinen usw. folgende Stoffe bzw. Gruppen von Stoffen benutzt:

a) **Mineralschmieröle.** Man benutzt an Stelle der früher fast alleinigen Schmierungsart mit fetten Ölen jetzt überwiegend Mineralöle wegen ihrer größeren Billigkeit, der Einstellbarkeit ihres allen Druck- und Temperaturverhältnissen anzupassenden Flüssigkeitsgrades und wegen ihrer unter normalen Verhältnissen kaum merklichen Veränderlichkeit. Die Mineralöle werden in großen Mengen aus Rußland und Amerika, zum geringeren Teil aus Galizien bzw. Österreich-Ungarn und Rumänien in Deutschland eingeführt, zum kleinen Teil ($^1/_5$) werden sie im Inland aus deutschem Rohöl oder ausländischen Roh- und Halbfabrikaten gewonnen.

Die deutschen Staatsbahnen verbrauchen weit über 20 Millionen kg Schmieröl für Wagenachsen, von denen ein großer Teil aus dem an Schmieröl sehr reichen schweren Wietzer Rohöl hergestellt wird. Je nach dem Verwendungszweck benutzt man teurere helle, d. h. raffinierte Öle oder dunkle, z. T. raffinierte oder gar nicht raffinierte Mineral-

schmieröle. Derartige Öle bestehen aus den hochsiedenden (über 300° destillierenden) Teilen des Rohpetroleums oder den undestillierten dickflüssigen bis salbenartigen Rückständen. Die allen Mineralschmierölen eigenartige Zusammensetzung aus sehr vielen verschieden hoch siedenden Kohlenwasserstoffen bedingt zwei unerläßliche, nach dem Gebrauchszweck abzustufende Eigenschaften solcher Öle: die schwere Verdunstbarkeit sowie dementsprechende Volumenbeständigkeit und geringe Feuergefährlichkeit einerseits und andererseits eine gewisse Zähflüssigkeit, welche das Öl im Gegensatz zu den leichteren Rohpetroleumdestillaten (Benzin, Petroleum, Putzöl) je nach dem Verwendungszweck befähigt, unter den herrschenden Druckverhältnisen noch eine genügende Schichtendicke zwischen den aneinander gleitenden Metallflächen zu bilden und an den letzteren genügend haften zu bleiben.

Man kann die Mineralschmieröle je nach der Verwendungsweise in folgende Klassen einteilen:

1. Spindelöle für unter sehr geringem Druck gehende Spinnereimaschinen, leichtflüssig, hell, fe[1]) 5—12 bei 20°, fp[2]) (Pensky) 160—200°.

2. Eismaschinen- oder Kompressoröle, leichtflüssig, fe bei 20° = 5—7, ep[3]) unter —20°, fp (Pensky) zwischen 140 und 180°. Diese Öle müssen entsprechend ihrer Verwendungstemperatur (bis —20°) eine sehr tiefliegende Erstarrungsgrenze haben.

3. Leichte Maschinen-, Transmissions-, Motoren- Turbinen- und Dynamoöle, mäßig zähflüssig, fe bei 20° 13—25, fp (Pensky) 170 bis 220°. Gasmotorenöle haben fp (Pensky) 195—220. Das leichte russische Mineral-Maschinenöl Nobel II hat fe bei 20° = 12,4, bei 50° = 3,0; spez. Gew. = 0,900, fp = 170°.

4. Schwere Transmissions- und Maschinenöle, zähflüssig, fe bei 20° 25—45, in einzelnen Fällen bis 60, fp (Pensky) 190—220°.

Die typischen Marken Nobel I, Bakuin usw. haben fe bei 20° zwischen 41 und 44.

Die vorgenannten Gruppen von Ölen sind in der Regel raffiniert und im Reagenzglas bräunlichgelb bis braunrot gefärbt, manche teurere Öle der Gruppen 1—3 sind sogar farblos, einzelne, insbesondere Kompressoröle sind öfter künstlich violettrot gefärbt. Geringere Marken schwerer Maschinenöle sind im Reagenzglase undurchsichtig.

5. Dunkle Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, fe für Sommeröl bei 20° = 45—60, für Winteröl 25—45, fp (offener Tiegel) für Winteröl über 145°, für Sommeröl über 160°, für Lokomotivöl über 270°; ep für Sommeröl unter — 5°, für Winteröl unter — 20°. (Vorstehende Eigenschaften verlangen die preußischen Staatsbahnen.)

6. Dampfzylinderöle, höchstsiedende Destillationsprodukte von sehr dickflüssiger bis salbenartiger Beschaffenheit, die entweder bei Zimmerwärme oder mehrere Grade über 0° zu dünnsalbigen Massen erstarren; fe beträgt bei 50° = 23—45, Heißdampfzylinderöle haben

[1]) Abkürzung für Englergrad.
[2]) Abkürzung für Flammpunkt.
[3]) Abkürzung für Erstarrungspunkt.

oft höheren fe, bei 50° z. B. 50—60, da sie bei der hohen Temperatur des Dampfzylinders doch genügend leichtflüssig werden. Sind diese Öle destilliert oder undestilliert über Fullererde filtriert, so sind sie von braunroter Farbe und durchscheinend; sind sie nicht filtriert und undestilliert, so sind sie grünschwarz und undurchsichtig. Bei auffallendem Lichte sind die amerikanischen helleren Öle meistens graugrün, die russischen bläulich. fp liegt je nach der Qualität des Öles zwischen 220 und 315°; bessere Marken zeigen stets fp über 260°, sehr schwer verdampfbare Heißdampfzylinderöle haben fp (Pensky) über 280° bis 310°.

7. Automobilöle. Für die Schmierung der Automobilzylinder verwendet man nach F. Schwarz verschieden zähflüssige reine Mineralmaschinenöle von fe 20—85 bei 20°, 4,4—10,8 bei 50°, fp (Pensky) 185—215; für luftgekühlte Motoren und im Sommer benutzt man zähflüssigere Öle als im Winter. Für die kalt gehenden Teile, die sogen. Getriebe, dienen dickflüssigere Öle als zur Zylinderschmierung, vereinzelt sogar konsistente Fette. Der Einfachheit halber verwendet man vielfach für Zylinder- und Getriebeschmierung dieselben Öle, und zwar Mischungen von Dampfzylinder- und Maschinenölen vom fe 8—15 bei 50° und fp 206—239°.

8. Dampf-Turbinenöle müssen der hohen Tourenzahl der Maschinen wegen dünnflüssig sein und besonders hohen Anforderungen betreffs der Beständigkeit gegen Verharzung (siehe S. 624) genügen. Man verwendet zu diesem Zweck reine, säurefreie Mineralöle vom fe 12—13 bei 20°, 2,6—2,9 bei 50°, fp (offener Tiegel) 175—180°, zp 200—205°.

b) Fette Öle. Von diesen werden hauptsächlich rohes und raffiniertes Rüböl, Senfsaatöl, Olivenöle (Baumöl), Rizinusöl, Klauenfette und Knochenöle, Spermacetiöl, Talg (zur Stopfbüchsenschmierung bei Dampfzylindern), Palmöl, Wollfett, Tran als Schmiermittel benutzt. Rohes Rüböl wird in Mischung mit dunklen Mineralölen nur noch wenig zur Schmierung von Lokomotivzylindern benutzt; in den letzten Jahren treten an Stelle dieser Mischungen reine Mineralzylinderöle, auch solche mit geringen Mengen Knochenölzusatz. Olivenöl und Rizinusöl werden auf Dampfschiffen, das Rizinusöl insbesondere in den heißen Gegenden von italienischen Schiffen, da Rizinusöl in Italien viel gewonnen wird, verwendet. Wollfett wird meistens in Mischung mit Mineralöl usw. als Schmiermittel in Anwendung gebracht.

c) Mischungen von fetten Ölen und Mineralölen werden in recht großem Maßstabe benutzt (s. auch vorstehend unter b), da in den Mischungen mit Mineralöl die Säurebildung der fetten Öle fast ganz zurückgedrängt wird, die Schlüpfrigkeit der Mineralöle durch den Fettzusatz aber vergrößert wird. Geblasene, sehr dickflüssige Rüböle (etwa 20—30 Proz.) werden hauptsächlich in Mischung mit Mineralmaschinenöl zur Schmierung der unter hohem Druck laufenden kalten Teile der Schiffsmaschinen hoher Pferdekraftzahl verwendet. In kleinen Mengen (2—12 Proz.) sind Zusätze von Klauen- und Knochenfetten sowie Talg und Talgöl zu dickflüssigen Mineralzylinderölen beliebt, da die Verdampfbarkeit geringer, die Schmierwirkung besser wird.

d) Konsistente Fette. Von ähnlicher Wirkung als die um die Mitte des 19. Jahrhunderts viel gebrauchte „Starrschmiere", die meistens aus mit Bleioxyd verseiften Rübölen und Wasser, häufig unter Zusatz von Schweinefett, bestand, sind die sogenannten konsistenten Maschinenfette; dies sind in der Regel Aufquellungen von Kalkseifen (ev. gemischt mit Alkaliseifen) in Mineralölen unter Beimischung von kleinen (in der Regel 2—6 Proz.) Mengen Wasser; sie werden in Rücksicht auf bequeme Handhabung der Schmierung hauptsächlich zur Schmierung von Transmissionen, Leerscheiben, Kreuzkopf- und Kurbelzapfen usw. benutzt; ihr Fließpunkt liegt meistens zwischen 70 und 80°. Die neuerdings in den Handel gebrachten Calypsolfette schmelzen über 120°, z. B. bei 130—140° und enthalten neben Mineralöl Natronseifen fester Fettsäuren aus Talg usw. Auch Mischungen von Wollfett, Talg, Alkaliseifen usw. kommen in Mischung mit Mineralölen als konsistente Fette in den Handel, ferner Mischungen mit Graphit als Zahnradschmiere, als Fahrradkettenschmiere usw.

Die konsistenten Fette sind zwar im Gebrauch sehr sparsam, da ein Fortschleudern wie bei flüssigen Schmiermitteln vermieden wird; dagegen veranlassen sie infolge ihrer Konsistenz erhöhte Reibung und bedingen deshalb größeren Kraftverbrauch.

Geringwertige Abarten der konsistenten Fette sind die Wagenfette, welche zur Schmierung der Radachsen gewöhnlicher Wagen dienen. In ihnen sind öfter neben Kalkseife Harzöl, Braunkohlenteeröl und andere minderwertige Öle, z. B. Steinkohlenteeröl, ferner erhebliche Mengen feiner sogen. fettiger Magnesiasilikate (Talk, Serpentin usw.), bei geringeren Marken aber auch freier Kalk, Sand, Schwerspat, Gips usw. zugegen. Zahnrad-, Treibriemen- und Walzenschmieren, die auch zu den konsistenten Schmieren zu rechnen sind, haben sehr wechselnde Zusammensetzung, s. a. S. 540 „Erdölpeche".

e) Emulgierbare sog. wasserlösliche Mineralöle bestehen aus flüssigen Auflösungen von Ammoniak- oder Alkaliseifen oder sulfurierten Ölen in hellen Mineralölen (unter Alkohol- und Bezinzusantz); sie dienen zur Schmierung von Werkzeugmaschinen, wegen ihres unter 0° liegenden Erstarrungspunktes als Füllflüssigkeit von hydraulischen Pressen und Druckleitungen, als Einfettungsmittel für Garne in der Textilindustrie, als Sprengöl (z. B. „Westrumit") zur Beseitigung von Straßenstaub. Bei Straßensprengölen benutzt man als Ölgrundlage dunklere billige Öle, die nach einem neueren Patent von Raschig durch Zusatz von geschlämmtem Ton in eine Art Emulsion mit Wasser verwandelt werden. Die Eigenschaft der emulgierbaren Öle, beim bloßen Anrühren mit großen Mengen Wasser milchige Flüssigkeiten zu geben, welche das Rosten der zu kühlenden Metallteile verhindern, bedingt ihre Beliebtheit als Werkzeugmaschinenöl.

f) Kautschuköle, d. s. zwecks Erhöhung der Konsistenz und Schlüpfrigkeit bereitete Auflösungen von geringen Mengen unvulkanisiertem Kautschuk in Mineralschmierölen.

g) Nichtölige Schmiermittel werden dort benutzt, wo organische Schmiermittel durch die bei der Maschine in Betracht kommenden chemischen Einflüsse zerstört würden, z. B. wird bei Chlorkompressionszylindern konz. Schwefelsäure, bei Sauerstoffkompressionszylindern wässerige Glycerinlösung benutzt. In den Schwefligsäure-Eismaschinen schmiert die flüssige schweflige Säure selbst Kolben und Zylinder.

h) Graphit. Seit etwa 20 Jahren wird zur Schmierung der Lager, Kolben, Schieber und Stopfbüchsen von Lokomotiven auch Graphit verwendet, jedoch selten allein, sondern fast immer in Mischung mit Rüböl, Mineralöl oder Talg. Man verwendet dazu fein gemahlenen und geschlämmten, sogen. Flockengraphit oder den in besonderer Weise aufgeschlossenen Achesongraphit. Neuerdings wird Graphit auch in Form von Stiften in die Lager eingelassen. Die Wirkung des Graphits in Mischung mit Öl soll nach Großmann weniger auf eigentlicher Schmierung beruhen, sondern der Graphit glättet, zwischen die Gleitflächen der reibenden Maschinenteile gebracht, die Unebenheiten der Metalloberfläche unter Bildung einer feinen ebenen Graphitschicht.

Auch Talkum findet, meistens in Mischung mit Teeren und Pechen, vielfach zu Schmierzwecken Verwendung.

A. Mineralöle.

I. Äußere Erscheinungen.

Farbe, Durchsicht, Geruch und Konsistenz geben dem geübten Beobachter bereits wertvollen Anhalt für die Beurteilung, Klassifizierung des Materials und den Gang der Untersuchung; sie werden in der Regel im Reagenzglas von 15 mm Weite beobachtet. Der Geruch gibt sich beim Verreiben auf der Handfläche meistens noch schärfer zu erkennen; er dient häufig zur Erkennung von fetten Ölen, Teer- und Harzöl sowie von Parfümierungsstoffen.

a) **Farbe.** Bei sehr hellen Ölen ist die Farbe in 10 cm dicker Schicht anzugeben, in welcher die Beobachtung natürlich schärfer ist. Für genaue Messungen, die allerdings nur selten bei Maschinenölen verlangt werden, dient das Kolorimeter von Stammer (s. Petroleum S. 508).

Die Farbe variiert je nach dem Reinigungsgrad von wasserhell (Paraffinum liquidum) über gelb, rötlichgelb usw. bis blutrot im durchfallenden Licht. Die nicht mit Entscheinungsmitteln (Nitronaphthalin, Anilinfarbstoffen) behandelten hellen Öle fluoreszieren sämtlich, amerikanische Öle mit stark grasgrünem, russische Öle mit bläulichem Schimmer.

Ist man bezüglich der Fluoreszenz im Zweifel, so entscheidet die Farbe eines Tropfens auf schwarzem Glanzpapier; fluoreszierende Öle erscheinen hierbei schön blau, entscheinte fast ganz schwarz. (Nachweis von Entscheinungsmitteln s. S. 637.)

Öle, welche erhebliche Mengen Destillationsrückstände enthalten und nicht über Fullererde filtriert wurden, sind undurchsichtig und braun-

bis grünschwarz. Hierher gehören die Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, Bergwerks- und sonstige Kleinbahnöle. Wohl sämtliche Maschinenöle sind destilliert, also im Reagenzglas durchsichtig.

Unter den Dampfzylinderölen finden sich im Reagenzglas rötlich durchscheinende Destillate oder durch Filtrieren über Fuller- bzw. Floridaerde (Aluminiummagnesiumhydrosilikat) in gleichem Grade aufgehellte Rückstände oder endlich unfiltrierte, undurchsichtige, grün- oder braunschwarze Rückstände. Feste, leicht schmelzbare Teilchen, welche sich in dünner Schicht bei Zylinderölen zeigen, rühren entweder von Paraffin, Pechteilchen oder von Erdwachs her. Letzteres wird zur künstlichen Verdickung vereinzelt russischen Zylinderölen beigefügt.

Feine Trübungen in hellen Ölen rühren oft von Wasser her; dann sind sie durch längeres Erhitzen im Wasserbade zum Verschwinden zu bringen. Rührt die Trübung von Paraffinteilchen her, so verschwindet sie beim Erhitzen des Öles auf 40—50° und kehrt nach dem Erkalten wieder.

b) Konsistenz. Man unterscheidet nach der äußeren Erscheinung folgende Stufen:

dünnflüssig oder petroleumartig,
wenig zähflüssig oder spindelölartig,
mäßig zähflüssig, entsprechend leichten Maschinenölen,
zähflüssig, entsprechend schweren Maschinenölen,
dickflüssig, entsprechend flüssigen Zylinderölen,
salbenartig (dünn- oder dicksalbenartig),
schmalzartig,
butterartig,
talgartig.

Einzelne Dampfzylinderöle zeigen infolge von Bewegung und Temperaturschwankungen vor der Prüfung öfter bedeutende Schwankungen ihrer Konsistenz; das eine Mal erscheinen sie nicht fließend, das andere Mal fließend. Um die Konsistenz tunlichst einheitlich zu beurteilen, werden die Öle im 15 mm weiten Reagenzglas 3 cm hoch aufgefüllt, 10 Min. im kochenden Wasserbad erwärmt und dann nach Abkühlung auf Zimmertemperatur 1 Stunde unter Vermeidung von Bewegung im Wasserbad von 20° belassen; dann wird durch Neigen des Probeglases auf Konsistenz geprüft.

Gegenwart von Kautschuk in einem Öl verrät sich durch Fadenziehen beim Proben zwischen den Fingern; jedoch kann diese Erscheinung auch von Seifenzusätzen herrühren. Die Entscheidung darüber wird nach S. 637 getroffen.

c) Mechanische Verunreinigungen wie Strohteilchen, Spundfasern usw., welche man bei hellen Ölen schon in der Probeflasche oder beim Umgießen beobachtet, lassen sich in dunklen Ölen beim Durchgießen durch ein Sieb von $^1/_3$ mm Maschenweite erkennen. Durch ein solches Sieb gieße man in der Regel wenigstens 250 ccm Öl. Genau bestimmt werden die mechanischen Verunreinigungen, wenn nötig, durch Filtrieren des in Benzol gelösten Öles und Wägung des Ungelösten auf dem Filter (siehe S. 477).

II. Spezifisches Gewicht.

Das spez. Gew. kann bei Mineralölen nur als Kennzeichen für die Klassifizierung von Ölen bestimmter bekannter Herkunft sowie als Vergleichsprobe dienen.

Die Begrenzung desselben in Rücksicht auf den Gebrauchszweck ist nicht erforderlich. Nur wenn Öle bestimmter Herkunft verlangt werden, sind zur Begrenzung der Eigenschaften bestimmte, nicht zu eng zu wählende Gewichtsgrenzen festzusetzen (Deutsche Verbandsbeschlüsse).

a) **Normal-Öläräometer.** Das spez. Gew. flüssiger Fette, Wachse und Mineralöle wird bei Vorhandensein genügender Ölmengen mit den amtlich geeichten Normalaräometern für schwere Mineralöle (Normaltemperatur + 15°, Einheit Wasser von + 4°) bestimmt[1]. Die Ablesung erfolgt frühestens etwa $^1/_4$ Stunde nach Eintauchen der Spindel in das Versuchsöl, so daß diese sicher die Temperatur des Öles angenommen hat. Man liest die der jeweiligen Zimmerwärme entsprechende Öltemperatur am Thermometer der Spindel und in der Höhe des ebenen Spiegels der Flüssigkeit das für die Versuchstemperatur gültige spez. Gew. des Öles ab. Bei dunklen Ölen liest man das Gewicht am oberen Wulstrande des Öles ab und addiert 0,0015 oder 0,0010 zu dem gefundenen Gewicht, je nachdem die Papierskala der Spindel kürzer oder länger als 16 cm ist.

Die Ablesungen werden auf + 15° (für Eisenbahnöle beträgt die Normaltemperatur zurzeit + 20°) umgerechnet, indem man für je 1° Differenz der Versuchstemperatur gegenüber der Normaltemperatur ± 0,00068 Korrektur anbringt.

Beispiel.

Abgelesenes Gewicht	0,9010 bei 17,5°
Korrektur für Niveauablesung . . .	+ 0,0010
2,5 × 0,00068 Korrektur f. Temperatur	+ 0,0017
Spez. Gew. bei Normaltemp. von 15°	0,9037

Nach Mendelejeff sind folgende Korrekturen für die spez. Gew. bei hochsiedenden russischen Petroleumdestillaten verschiedener Siedegrenzen anzubringen:

---

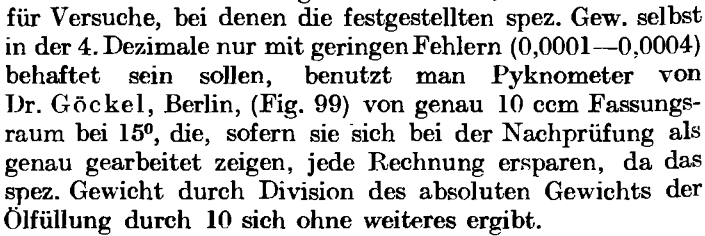
[1]) Für die Ermittelungen der Dichte von amerikanischem Petroleum und dessen Produkten mit Hilfe des Thermoaräometers sind die erforderlichen Tafeln von der Normaleichungskommission ausgearbeitet. (Verlag von Julius Springer, Berlin.)

Tab. 25.

Für spez. Gew. von	Korr. für 1° Temperaturunterschied
0,860—0,865	0,000 700
0,865—0,870	0,000 692
0,870—0,875	0,000 685
0.875—0,880	0.000 677
0,880—0,885	0,000 670
0,885—0,890	0.000 660
0.890—0,895	0,000 650
0,895—0,900	0,000 640
0.900—0.905	0,000 630
0.905—0,910	0,000 620
0,910—0,920	0.000 600

b) Kleine Aräometer. Stehen nur kleine Ölmengen zur Verfügung, und genügt eine Genauigkeit bis zur 3. Dezimale, so kann man die kleinen, etwa 16 cm langen, nicht mit Thermometer versehenen Normalaräometer benutzen, welche in ganzen Sätzen (spez. Gew. 0,64 bis 0,940) von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin" bezogen werden können. Die Öltemperatur muß in diesem Fall besonders gemessen werden.

c) Pyknometer. Bei kleinen Ölmengen, bei dickflüssigen Zylinderölen, in welchen das Aräometer zu langsam niedersinkt, und insbesondere



für Versuche, bei denen die festgestellten spez. Gew. selbst in der 4. Dezimale nur mit geringen Fehlern (0,0001—0,0004) behaftet sein sollen, benutzt man Pyknometer von Dr. Göckel, Berlin, (Fig. 99) von genau 10 ccm Fassungsraum bei 15⁰, die, sofern sie sich bei der Nachprüfung als genau gearbeitet zeigen, jede Rechnung ersparen, da das spez. Gewicht durch Division des absoluten Gewichts der Ölfüllung durch 10 sich ohne weiteres ergibt.

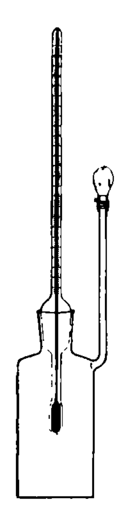
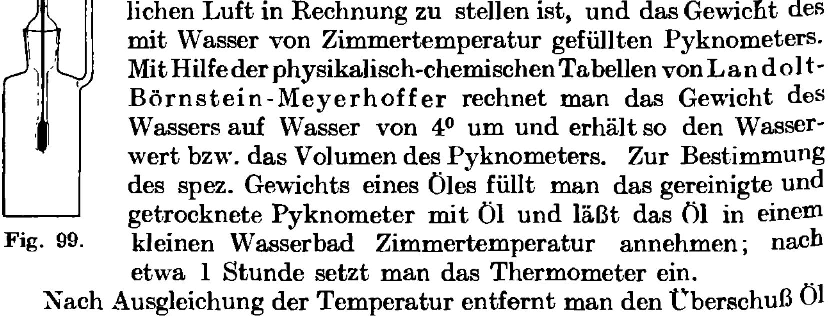


Fig. 99.



Man bestimmt zunächst das Leergewicht des Pyknometers, wobei das Gewicht der im Pyknometer befindlichen Luft in Rechnung zu stellen ist, und das Gewicht des mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Pyknometers. Mit Hilfe der physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer rechnet man das Gewicht des Wassers auf Wasser von 4⁰ um und erhält so den Wasserwert bzw. das Volumen des Pyknometers. Zur Bestimmung des spez. Gewichts eines Öles füllt man das gereinigte und getrocknete Pyknometer mit Öl und läßt das Öl in einem kleinen Wasserbad Zimmertemperatur annehmen; nach etwa 1 Stunde setzt man das Thermometer ein.

Nach Ausgleichung der Temperatur entfernt man den Überschuß Öl von der Kapillare, setzt die Glaskappe auf, trocknet mit einem leinenen Lappen ab, wägt und rechnet das spez. Gewicht auf 15⁰, bei Prüfungen

nach den Lieferungsbedingungen der deutschen Eisenbahnbehörden auf 20° nach dem Beispiel von S. 581 um.

Dickflüssige bis salbenartige Zylinderöle, welche erst gegen 25° bequem fließen, erwärmt man vor dem Eingießen in das Pyknometer in einem kleinen Becherglase und hält sie in der beschriebenen Weise im Wasserbad von etwa 22—25° auf konstanter Temperatur.

Zeigen sich beim Einfüllen Luftblasen, so läßt man diese sich an der Oberfläche sammeln und entfernt sie durch Annäherung eines erwärmten Glasstabes. Steigen in dickflüssigen Ölen die Luftblasen nicht freiwillig oder nur sehr langsam an die Oberfläche, so stellt man das Gefäß ½ Stunde lang in einen Trockenkasten von 50° und kühlt es nach Entfernung der an die Oberfläche gestiegenen Blasen, unter Nachfüllung von etwas Öl, auf die gewünschte Temperatur ab.

Bei sehr kleinen Mengen Öl, welche selbst zur Füllung kleiner Pyknometer nicht ausreichen, kann man das Pyknometer doch noch benutzen, wenn man es nur bis kurz unter dem Steigrohransatz mit Wasser füllt, wägt, hierauf mit Öl auffüllt und das Thermometer dann so einsetzt, daß kein Wasser in den Hals oder das Steigrohr eindringt. Nach Säuberung des Pyknometers wird der Inhalt wieder gewogen. Selbstredend müssen Wasser und Öl, letzteres vor Einfüllung in das Pyknometer, auf konstanter Temperatur gehalten sein.

Zieht man die im Pyknometer enthaltene Menge Wasser w_1 vom „Wasserwert" des Pyknometers ab, so erfährt man diejenige Wassermenge w_2, welche von der kleinen Ölmenge O verdrängt wird. Es ist alsdann O/w_2 das spez. Gew. des Öles bei der Versuchstemperatur. Die Umrechnung auf + 15° geschieht in der oben beschriebenen Weise.

In ähnlicher Weise verfährt man auch bei der Bestimmung des spez. Gew. von Asphalt und Pech im Pyknometer. Über die Bestimmung des spez. Gewichts leicht erstarrender und sich hierbei zusammenziehender Körper siehe unter Paraffin S. 542.

Tab. 26.

Spez. Gewichte verschiedener Öle bei + 15°.

	Petroleum	Spindelöle, Paraffinöle etc.	Leichte bis schwere Maschinenöle	Zylinderöle
Russische Mineralöle	0,800—0,830	0,850—0,900	0,900—0,915	0,909—0,932 (selten bis 0,95)
Amerikanische Mineralöle	0,780—0,800	0,840—0,907	0,875—0,914	0,883—0,895

Schweres Harzöl	Steinkohlenteeröl	Braunkohlenteeröl
0,973—0,982 (harzreiches Öl bis 1,0)	1,090—1,100	0,893—0,974

Bei Steinkohlenteeröl, Erdölpech usw., welche schwerer als Wasser sind, verfährt man, wie folgt: Man gießt eine ganz kleine Menge der nötigenfalls geschmolzenen Substanz auf den Boden des Gefäßes, wiegt alsdann, füllt das Gefäß mit Wasser ganz voll, wiegt wiederum nach dem Abtrocknen des gefüllten Gefäßes und dividiert das absol. Gewicht der Substanz durch dasjenige der verdrängten Wassermenge.

d) Die Alkoholschwimmethode. Stehen nur äußerst geringe Mengen Öl zur Verfügung oder liegen bei Zimmerwärme feste Fette wie Talg, Walrat usw. zur Prüfung vor, so kann man auch, aber nur für in verdünntem Alkohol nicht lösliche Produkte, die sogen. Alkoholschwimmethode anwenden.

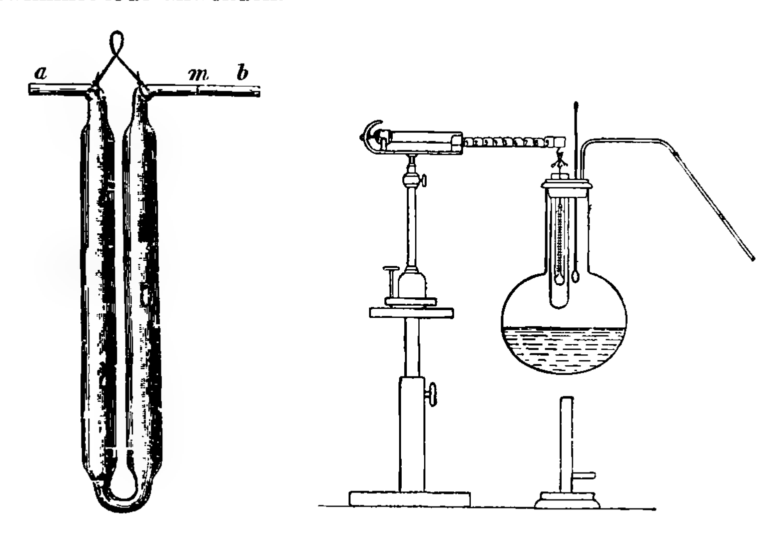


Fig. 100. Fig. 101.

Zur Ausübung dieser Methode probiert man durch vorsichtiges Eintropfenlassen des Öles bzw. geschmolzenen Fettes in einige Alkohole von verschiedenen spez. Gewichten aus, zwischen welchen Zahlenwerten das gesuchte spez. Gew. liegt. Man verändert hierauf bei demjenigen Alkohol, dessen spez. Gew. demjenigen des Fettes am nächsten liegt, unter Umrühren mit dem Thermometer unter Zusatz sehr verdünnten bzw. absoluten Alkohols das spez. Gew. so lange, bis ein Tropfen des Fettes im Alkohol schwebt, d. h. weder an die Oberfläche steigt noch zu Boden fällt. Das spez. Gew. dieses Alkohols, mittels Pyknometers oder Mohrscher Wage ermittelt, zeigt das spez. Gew. des Fettes an, welches alsdann wie üblich auf Normaltemperatur umzurechnen ist. Luftbläschen im Fett und im Alkohol sind zu vermeiden.

e) Bestimmung bei hoher Temperatur. Hat man bei vaselinartigen oder noch festeren Schmiermitteln das spez. Gew. bei hoher Temperatur, z. B. bei 100°, zu bestimmen, so benutzt man entweder das Sprengelsche Pyknometer (Fig.100) oder die Westphalsche Wage (Fig. 101) mit

einem entsprechend hergerichteten Senkkörper, der also mit bis 105° zeigendem Thermometer versehen ist.

1. Das Sprengelsche Pyknometer wird bis zur Marke *m* mit Wasser von Zimmerwärme gefüllt und gewogen, aus dem Gewichte des Wassers wird dasjenige des Wassers von 4° berechnet. Hierauf wird das Pyknometer durch Einsaugen von Öl in *b* mit dem geschmolzenen Fett gefüllt und so lange im Wasserbad von konstanter Temperatur erhitzt, bis das Fett sich nicht weiter ausdehnt. Dann tupft man bei *a* so viel Fett ab, bis es in *b* genau bei Marke *m* steht, läßt das Rohr erkalten und wägt es nach Reinigung der äußeren Wandung.

2. Man bestimmt das spez. Gewicht des durch ein kochendes Wasserbad in einem 2,0 cm weiten Reagenzglas auf 98—100° erhitzten Fettes mittels Westphal-Mohrscher Wage (Fig. 101). Wenn der Zeiger bei konstanter Temperatur des Fettes, z. B. 98°, nach beiden Seiten gleich ausschlägt, wird das spez. Gewicht an den Ausgleichsgewichten abgelesen. Der Gebrauch der Mohrschen Wage wird als bekannt vorausgesetzt.

III. Die Ausdehnungskoeffizienten

dienen zur Umrechnung der spez. Gew. auf verschiedene Wärmegrade, zur Berechnung der Ausdehnungsräume bei Versendungen von Ölen usw.

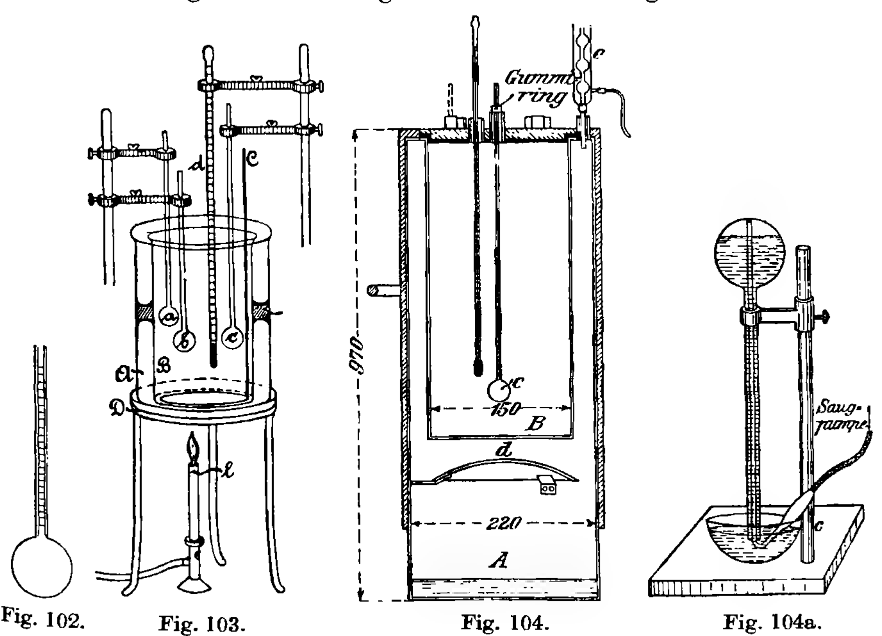


Fig. 102. Fig. 103. Fig. 104. Fig. 104a.

a) Die Bestimmung erfolgt entweder durch Berechnung aus den spez. Gewichten bei verschiedenen Temperaturen oder durch direkte Ablesung der Ausdehnung in Dilatometern. Letzterem Zweck dient die Apparaten-

anordnung (Fig. 102—4) von Holde, welche die gleichzeitige Prüfung von 8—10 Ölen und bequemes Konstanthalten der Temperatur in beliebiger Höhe gestattet. Die etwa 30 ccm fassenden Dilatometer haben Kugelform und graduierten Hals (etwa 2 mm lichte Weite) von 850 cbmm Inhalt. Das Anfangsvolumen des Öles bei Zimmerwärme wird in einem großen Wasserbad (2 ineinandergesetzte große Bechergläser, Fig. 103) eingestellt. Später werden die Dilatometer durch ein Dampfwasserbad *B* (Fig. 104) auf konstanter Temperatur gehalten. Das Wasserbad *B* wird durch das mittels Bunsenbrenner zu erhitzende Dampfbad *A* erwärmt. Je nach der gewünschten Temperatur wird letzteres mit Äthyläther (Kp. 35⁰), Bromäthyl (Kp. 38⁰), Chloroform (Kp. 61⁰), Schwefelkohlenstoff, Alkohol usw. beschickt. Zur Verdichtung der Dämpfe dient der Kühler *e*. In dem Wasserbad können gleichzeitig 10 an Gummiringen pendelnde Dilatometer nebst einem $^1/_{10}$ Grade anzeigenden Normalthermometer Platz haben. Die Öle werden in die Dilatometer gemäß Fig. 104a mittels kupfernen oder Messingkapillarrohrs aufgesaugt. Die Dilatometer werden bei gleicher Anordnung durch Einblasen von Luft entleert.

Die benutzten Dilatometer werden später mit Äther, unter Anwendung eines Kapillartrichters, gereinigt; die Ätherreste werden ausgeblasen.

Für alle Röhren müssen Korrekturentabellen angefertigt werden. Der Kugelinhalt bis zur 0-Marke wird durch Auswägung mit Wasser oder Öl bestimmt; diese Wägungen werden auf den luftleeren Raum bezogen; nur die Wägungen der Quecksilberfäden in der Röhre brauchen nicht auf den leeren Raum bezogen zu werden, da die hierdurch bedingten Fehler zu geringfügige sind. (Fertig geeichte Dilatometer liefert Dr. Göckel, Berlin NW, Luisenstr. 21.)

b) Zur Berechnung von a dient die Formel

$$a = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t)\,V} + c.$$

V ist das Anfangsvol. des Öles bei der Temperatur t; V_1 das Vol. bei der höheren Temperatur t_1 und c der Ausdehnungskoeffizient des Glases, der durch Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung von Quecksilber in den Gefäßen vor den Versuchen ermittelt werden kann.

c) Die Werte für a betrugen bei schweren zähflüssigen Mineralmaschinen- und Wagenölen (spez. Gew. mindestens 0,908) zwischen + 20 und + 78⁰: 0.00070—0,00072. Bei denjenigen dieser Öle, welche unter 20⁰ feste Vaselin- oder Pechteilchen suspendiert enthalten, ist zwischen 12 und 20⁰ infolge Schmelzung der festen Teile a höher als bei den anderen ganz homogen flüssigen Ölen, nämlich 0,00075—0,00081.

Bei leichtflüssigen, zum Schmieren leichtgehender Teile, z. B. von Spindeln, kleinen Dynamos usw., benutzten Ölen (spez. Gew. $<$ 0,905 bei 15⁰) ist a höher als bei schweren Maschinenölen, nämlich 0,00072 bis 0,00076 zwischen 20 und 78⁰.

Bei homogen flüssigen Mineralölen steigt a mit steigender Temperatur langsam, entsprechend dem Verhalten sonstiger homogener Flüssigkeiten.

Bei Ölen, welche leicht schmelzbare Vaselin- oder Pechteile suspendiert enthalten, sinkt a zunächst mit steigender Temperatur bis zur vollständigen Verflüssigung aller schmelzbaren Teile; hierauf beginnt a mit steigender Temperatur wieder zu wachsen.

a ist bei Mineralölen verschiedener Herkunft, bei sonst gleicher Zähigkeit, nicht unerheblich verschieden, was den Unterschieden der chemischen Zusammensetzung entspricht; ferner läßt die erwähnte Änderung von a beim Erhitzen der Öle leicht schmelzbare Paraffin- oder Pechteilchen erkennen.

d) Die Korrektur für die Umrechnung der spez. Gewichte von einer gegebenen Temperatur auf eine höhere oder niedere Temperatur beträgt bei flüssigen Mineralschmierölen für je 1° 0,00063—0,00072 oder etwa 0,00068 im Mittel.

Bei Bestimmung des spez. Gew. im Pyknometer bei höheren Wärmegraden über 30° ist auch noch die Ausdehnung des Pyknometergefäßes zu berücksichtigen.

Die Korrektur für die spez. Gew. der vaselinartigen oder sehr schwer flüssigen Zylinderöle, bei denen a zwischen 0,000777 und 0,000876 gefunden wurde (Mitteilungen 1895, Ergänzungsheft V, 23), ist im Mittel zu 0,00075 anzunehmen. Vereinzelt wurden auch niedrigere Werte gefunden.

Für rumänische Erdölresiduen ist nach Singer a 0,00073—0,00079 (Chem. Rev. 13, 298; 1896).

IV. Die Zähflüssigkeit.

Da zur genauen Ermittelung der inneren Reibung von Flüssigkeiten zerbrechliche Apparate nötig sind, so begnügt man sich in der Praxis mit stabilen einfachen Geräten, welche relative Werte der Zähigkeit auf einfachere Weise zu ermitteln gestatten.

Die Zähflüssigkeit der Öle wird jetzt fast allgemein bei technischen Behörden und in den Mineralölfabriken des Festlandes auf dem Englerschen Apparat bestimmt, dessen Vorzug in Einfachheit und Übersichtlichkeit der Anordnung besteht (Fig. 105 ältere, Fig. 106 neuere Form).

Wie die ersten Viskosimeter von Vogel, Colemann, Fischer u. a., so gestattet auch der Englersche Apparat nur eine Ordnung der Öle nach ihrer Zähflüssigkeit durch Ermittelung ihrer Ausflußzeiten aus einem engen Röhrchen unter bestimmten Fließbedingungen bei gleicher Anfangsdruckhöhe und gleicher Temperatur (Zeitschr. d. V. d. Ing. 1885, 882). Ein Mangel des Apparates, dem aber nur durch ziemliche Komplikationen abzuhelfen ist, besteht in der Veränderung der Druckhöhe beim Ausfließen des Öles. Diesem Mangel ist z. B. beim Viskosimeter von Nobel-Lamansky begegnet, indessen erfordert dieser Apparat eine viel umständlichere Bedienung als der Englersche, und er kann

nur bei mäßig starker Erhitzung benutzt werden. Die genaue Bestimmung der inneren Reibung erfolgt, wie schon angedeutet, auf komplizierteren Apparaten, z. B. demjenigen von Petroff (Rakusin, Erdöl, S. 146) oder von Ubbelohde (Holde, Mineralöle, S. 114).

a) Vorschriften zur Benutzung des von Ubbelohde verbesserten Englerschen Apparates. 1. Beschreibung des Apparates. Das Ausflußgefäß *A* (Fig. 106) dient zur Aufnahme des Probeöles und wird bei Ausführung eines Versuches bis zu den an den Seitenwänden befindlichen

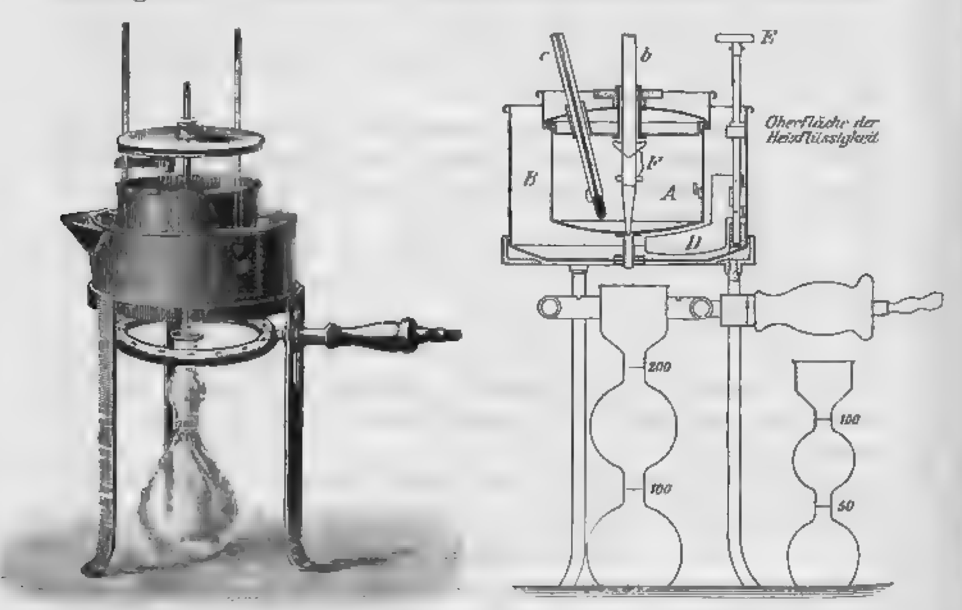


Fig. 105. Fig. 106.

Markenspitzen mit Öl gefüllt, während das aus Platin bestehende Ausflußröhrchen mit dem hölzernen, durch den Deckel *c* geführten Stift *b* verschlossen wird. In dem Meßkolben, welcher bei 200 und 240 ccm Marken besitzt, wird das ausfließende Öl bzw. Wasser aufgefangen. Wenn der Meßkolben wie in Fig. 106 dreikugelig ist und auch bei 100 ccm eine Marke besitzt, vermag man durch Ablesen der Ausflußzeit von 100 und 200 ccm jeden Versuch in sich selbst zu kontrollieren. Über den Gebrauch der Kolben mit Marken bei 50 und 100 ccm siehe S. 593.

Da die Fließzeit der Öle von den Dimensionen des Viskosimeters und der Auffüllhöhe abhängig ist, wurden hierüber von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg, dem Königl. Preußischen Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde-West und der Großherzogl. Badischen Prüfungs- und Versuchsanstalt zu Karlsruhe genaue Vereinbarungen getroffen (siehe unten).

Um das Öl auf die erforderliche Versuchstemperatur zu erwärmen, ist das innere Gefäß mit einem Heizbad *B* umgeben, das mit Wasser oder

hochsiedendem Mineralöl gefüllt wird; die Erwärmung geschieht durch einen verschiebbaren, mindestens 10 cm weiten Kranzbrenner. Um Wärmeausstrahlung des Öles nach außen während des Versuches zu vermeiden, läßt man nach Ubbelohde das Heizbad bis zur Höhe des Deckels reichen, der doppelwandig und mit Asbestwolle gefüllt ist. Mit Hilfe des Rührers *DE* kann das Wasser- oder Ölbad auch am Boden gut durchgemischt werden, wodurch Überhitzung des Ausflußröhrchens zweckmäßig vermieden wird; die Sperrvorrichtung *F* hindert den Verschlußstift am Herabfallen während des Versuches.

Der Ausdruck für die Zähflüssigkeit (gewöhnlich „Englergrad" genannt) ist der Quotient aus Ausflußzeit von 200 ccm Öl bei der Versuchstemperatur und derjenigen von 200 ccm Wasser bei 20°.

2. Abmessungen und deren Fehlergrenzen (s. Fig. 107).

a) für das innen vergoldete Gefäß *G*:

		Fehlergrenzen
Weite (innerer Durchmesser)	106 mm	± 1,0 mm
Höhe des zylindrischen Teils unterhalb der Markenspitzen *m*	25 „	± 1,0 „
Höhe der Markenspitzen über der unteren Röhrchenmündung	52 „	± 0,5 „

b) für das Ausflußröhrchen *A*:

Länge	20 „	± 0,1 „
Weite (innerer Durchmesser) oben	2,9 „	± 0,02 „
„ „ „ unten	2,8 „	± 0,02 „
Der aus dem äußeren Gefäß unten hervorragende Teil des Röhrchens:		
Höhe	3,0 „	± 0,3 „
Breite	4,5 „	± 0,2 „

Das Ausflußröhrchen kann entweder ganz aus Platin hergestellt oder bloß mit einer genügend starken Platineinlage versehen sein. Die Innenwand des Röhrchens muß glatt und darf nicht wellig sein.

3. Eichung mit Wasser. Bei Einlieferung des Apparats wird in nachfolgend beschriebener Weise die Berechnungseinheit, d. h. die Ausflußzeit von 200 ccm Wasser bei 20°. ermittelt; von Zeit zu Zeit (etwa alle 6 Monate), insbesondere bei etwaigen Störungen, wird dieser Wert kontrolliert.

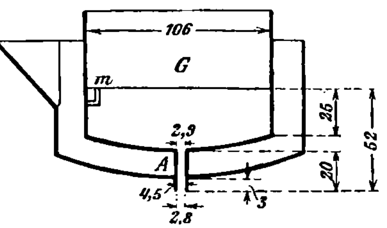


Fig. 107.

Gefäß und Ausflußröhrchen sind zunächst sorgfältig mit Äther oder Petroläther, dann mit Alkohol und schließlich mit destilliertem Wasser zu reinigen. Die drei Markenspitzen sollen in einer Horizontalebene liegen. Nach Einfügung eines absolut reinen, vorher nicht mit Öl benetzten Ver-

schlußstiftes wird destilliertes Wasser von annähernd 20° in den Apparat mittels Meßkolbens bis über die Markenspitzen eingefüllt und durch Regelung der Badwärme auf genau 20° erhalten (Badflüssigkeit: Leitungswasser). Durch wiederholtes Lüften des Verschlußstiftes füllt man das Ausflußröhrchen ganz mit Wasser und benetzt die Fläche der unteren Mündung gehörig, so daß ein Wassertropfen hängen bleibt, der die ganze Fläche bedeckt. Mit einer kleinen Pipette saugt man dann so viel Wasser ab, daß die Oberfläche genau auf die Markenspitzen einsteht. Nachdem der Apparat so zur Messung vorbereitet ist, zieht man den Verschlußstift ganz heraus und bestimmt alsdann mittels eines genauen, $^1/_5$ Sek. anzeigenden Chronoskops bei völlig ruhiger Wasseroberfläche die Ausflußzeit von 200 ccm Wasser. Der Versuch ist mehrfach zu wiederholen, indem man in gleicher Weise zunächst wenig Wasser ausfließen und das Röhrchen sich mit Wasser füllen läßt. Wenn drei höchstens 0,5 Sek. voneinander abweichende Ergebnisse vorliegen, und die Werte nicht fortschreitend abnehmen, gilt die erste Versuchsreihe als beendet. Dieselben Versuchsreihen werden nach jedesmaliger vorhergehender Reinigung des Apparates so lange wiederholt, bis die Ausflußzeiten konstant bleiben. Dies ist meistens, wenn die erste Reinigung sorgfältig war, schon bei der ersten Wiederholungsreihe der Fall.

Aus den letzten 6 Werten der letzten beiden Versuchsreihen wird der mittlere Eichwert für die Ausflußzeit des Wassers gebildet und auf 0.2 Sekunden abgerundet.

Bei richtig gebauten Apparaten muß die Ausflußzeit zwischen 50 und 52 Sek. liegen.

Bei genauen Bestimmungen soll die Zimmerwärme des Arbeitsraumes nahezu 20° betragen. Die zum Apparat gehörigen Thermometer müssen nach den Prüfungsbestimmungen für Thermometer geprüft sein (Zentralblatt für das Deutsche Reich 1898, Nr. 6). Als Meßkolben benutzt man auf Ausguß geeichte Kolben, die man vorher 1 Min. lang hat austropfen lassen; oder man benutzt, wie für die Bestimmung der Viskosität von Ölen, trockene Kolben, die auf Einguß geeicht sind.

4. Bestimmung der Ausflußzeit der Öle. Nach sorgfältiger Reinigung des Apparates wird das Öl genau bis zu den Markenspitzen eingefüllt. Bei höheren Wärmegraden ist mit Rücksicht auf die Ausdehnung der Öle die genaue Niveaueinstellung erst vorzunehmen, nachdem das Probeöl annähernd die Versuchstemperatur erreicht hat. Helle Öle, welche mechanische Verunreinigungen enthalten, und alle dunklen Öle sind vor der Einfüllung in den Apparat durch ein Sieb von 0,3 mm Maschenweite zu gießen, dickflüssige Öle nach schwacher Anwärmung. Wasserhaltige Öle sind vor der Versuchsausführung in der üblichen Weise zu entwässern.

Vor Einfüllung des Öles ist das Bad so anzuheizen, daß das Öl möglichst schnell auf die gewünschte Versuchstemperatur kommt. Durch Rühren des Versuchsöles mit dem Thermometer *c* durch Drehen des Deckels und des Wassers im Bade mittels des Rührers *ED* wird die Ausgleichung der Temperatur gefördert. Durch Lüften des Deckels

kann man erforderlichenfalls die Temperatur des Öles mäßigen. Im übrigen ist die Regulierung der Temperatur Sache der Übung.

Nachdem die Temperatur des Öles bei zuletzt geschlossenem Gefäß konstant geworden ist, setzt man den Meßkolben zentriert unter die Ausflußöffnung und lüftet nunmehr den Verschlußstift unter gleichzeitigem Ingangsetzen des Uhrwerks. Während des Ausfließens sorgt man durch Erwärmen mit dem Kranzbrenner oder durch Zugießen von kaltem Wasser zum Wasserbad für konstante Temperatur im Öl.

Sobald das ausfließende Öl die Marke 100 bzw. 200 ccm am Meßkolben erreicht hat, wird die Zeit an der Uhr abgelesen bzw. das Laufwerk gestoppt.

Maschinenöle werden gewöhnlich bei 20 und 50° geprüft; denn wenn auch die Bestimmung des Englergrades schwerer Maschinenöle bei 20° für die Praxis direkt keine Bedeutung hat, weil die Wärme der Lager meistens 45—70° beträgt, so gibt sich doch der Unterschied der verschiedenen Öle in ihrer Zähigkeit bei 20° viel deutlicher kund als bei 50°. Dasselbe gilt von der Viskositätsbestimmung von Zylinderölen bei 50°, bei der die Unterschiede viel mehr ins Auge springen als bei den der Praxis mehr angepaßten Bestimmungen bei 100° und 180 bzw. 250°.

b) Änderungen der Zähflüssigkeit von Ölen. Einzelne dunkle Öle, welche feine feste Paraffin- oder Pechteilchen suspendiert enthalten, zeigen bei Zimmerwärme (20°) infolge von starken Temperaturschwankungen vor dem Versuch bis zu 15 Proz. betragende Änderungen des Flüssigkeitsgrades. Durch vorangehendes Erhitzen finden Erniedrigungen der Zähigkeit bei 20° und durch starkes Abkühlen Erhöhungen der letzteren statt. Bei hellen und dunklen Destillatölen, welche in dünner Schicht keine festen Paraffin- oder Asphaltteilchen enthalten, treten die fraglichen Schwankungen nicht auf. Letztere dürften demnach vielfach in der durch Erhitzen erfolgten Schmelzung und bei kurzem Abkühlen auf Zimmerwärme nicht wieder völlig wiederkehrenden Abscheidung der festen Teilchen oder in zu langsamer Schmelzung der durch starkes Abkühlen in vermehrter Menge ausgeschiedenen Paraffin- und Pechteile ihre Ursache haben. Bei künstlich mit Paraffin im Überschuß versetzten hellen Ölen wurde letztere Annahme durch Versuche bestätigt.

Die geschilderten Schwankungen sind bei Erzielung vergleichbarer Zähigkeitswerte gebührend zu berücksichtigen, indem man bei denjenigen Ölen, welche in dünner Schicht feine feste Teilchen erkennen lassen, von vornherein die Möglichkeit einer Veränderung der bei 20° bestimmten Zähigkeit um ± 7 bis 8 Proz. zugibt oder neben der in üblicher Weise ausgeführten Bestimmung noch je eine mit dem 10 Min. auf 100° erhitzten und dem vorher auf — 15° abgekühlten Öl vornimmt. Der erstere einfachere Weg wird im allgemeinen, da nur eine beschränkte Zahl von Ölen die fraglichen Änderungen zeigt, vorgezogen; in besonderen Fällen, z. B. wenn die gefundenen Werte nahe einer vorgeschriebenen Grenze liegen, wird man den zweiten Weg wählen.

c) Abkürzung der Versuche und sonstige Abweichungen von der gewöhnlichen Versuchsausführung bei den Zähigkeitsbestimmungen.

1. Vierfacher Apparat. Zur gleichzeitigen Prüfung von vier Ölen dient das vierfache Viskosimeter (Anordnung von A. Martens), bei welchem vier Englersche Ausflußgefäße in einem großen Wasserbade *W* vereinigt sind (Fig. 108). Die Temperatur des Bades läßt sich hier durch das von der Turbine *RS* getriebene Schaufelrührwerk *T*, Zufließenlassen von kaltem Wasser aus *E* oder Erwärmung des Bades durch eine kleine Gasflamme bequem und schnell regeln. Die Zeitablesung kann an einer einzigen mit Arretierwerk versehenen Uhr erfolgen, indem man die Öle nacheinander, z. B. in Zeitabständen von 10 zu 10 Sek., ausfließen läßt und den Beginn des Fließens jedesmal notiert.



Fig. 108.

Für die Versuche bei 100° setzt man auf eine Tülle des Wasserbades ein spitz ausgezogenes Dephlegmatorrohr und erhält das im Bade nur mäßig hoch aufgefüllte Wasser im Sieden.

Zur zentrierten Aufstellung der Kolben unter den Ausflußöffnungen dienen kreisförmige Ausschnitte in der Tragplatte am Fuß des Apparates.

2. Abkürzung der Versuche: *α*) durch Bestimmung der Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bei normaler Auffüllung. Der zeitraubenden, in einzelnen Fällen stundenlang währenden Dauer des Ausfließens von 200 ccm Öl begegnet man dadurch, daß man die Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina, die bis zu einer bestimmten unteren Grenze der Zähflüssigkeit in Beziehung zur Ausflußzeit von 200 ccm stehen, ermittelt und aus diesen die vorgeschriebene Ausflußzeit von 200 ccm berechnet. Man hat die Ausflußzeiten von 50 ccm Öl mit 5,03, diejenigen von 100 ccm mit 2,353 zu multiplizieren, um die Ausflußzeiten von 200 ccm zu erhalten. Diese gesetzmäßige Beziehung gilt für alle Öle, von welchen 200 ccm wenigstens 3 Min. bei der Versuchstemperatur fließen. Als Meßgefäße werden die Fig. 106 rechts abgebildeten Kolben benutzt.

β) durch Bestimmung der Ausflußzeit bei kleiner Anfangsauffüllung, z. B. 45 ccm. Nicht immer stehen zur Vikositätsbestimmung so große Mengen Öl zur Verfügung, wie sie zu den üblichen Versuchen nötig sind. Dies ist z. B. der Fall, wenn aus Gemischen von fettem Öl und Mineralöl dieses zur näheren Prüfung extrahiert wird. Größere Mengen als 40—50 g Mineralöl abzuscheiden, ist zu umständlich, zumal wenn nur wenige Prozente des Mineralöles in dem Gemisch vorhanden sind. Auch in solchen Fällen kann man sich der abgekürzten Viskositätsbestimmung bedienen, indem man eine kleinere, vor dem Versuch auf 20° erwärmte Ölmenge, z. B. 45 ccm, in den Englerschen Apparat einfüllt und die Ausflußzeit von 20 ccm Öl unter Verwendung geeigneter Meßzylinder bestimmt. Um für diesen Fall die Ausflußzeit von 200 ccm Öl zu berechnen, ist die Fließzeit von 20 ccm mit 7,24 zu multiplizieren. Das Bad des Apparates bringt man zweckmäßig vor Einfüllung des Probeöles gleichfalls auf die erforderliche Versuchstemperatur. Statt der Ausflußzeit von 20 ccm und des Auffüllungsvolumens von 45 ccm kann man natürlich auch andere Volumina für die Auffüllung und Bestimmung der Ausflußzeit wählen, nachdem man durch Vergleichsversuche an verschiedenen Ölen die Umrechnungskoeffizienten für die Ermittelung der Normalausflußzeit von 200 ccm festgestellt hat.

Nach Gans (Chem. Revue 6, 221; 1899) betragen die Umrechnungskoeffizienten:

bei Anfangsauffüllung	45	50	60	120	ccm
und Ausflußmenge	25	40	50	100	„
für die Ausflußzeit von 200 ccm	5,55	3,62	2,79	1,65	

Was die bei den Versuchen zu wählenden Temperaturen anbetrifft, so genügt im allgemeinen bei Ölen, welche nicht unter Dampfzutritt benutzt werden, also Spindel-, Maschinen-, Wagenölen usw., die Bestimmung bei 20 und 50°, bei eingehenden Prüfungen außerdem bei 30 und 40°.

Stehen noch kleinere Mengen Öl als 30 ccm zur Verfügung, so empfiehlt sich die Bestimmung der Zähigkeit auf dem Ubbelohdeschen Kapillarviskosimeter (Holde, Mineralöle, S. 115), auf dem sich auch unmittelbar die spez. Zähigkeit der Öle ermitteln läßt.

3. Versuche bei sehr hohen Wärmegraden. Der Umstand, daß Dampfzylinderöle, z. B. in Heißdampfzylindern, oft Temperaturen bis zu 300⁰ ausgesetzt sind, bringt es mit sich, daß bisweilen Zähigkeitsbestimmungen bei 180, 250⁰ usw. verlangt werden. (In Wirklichkeit ist die Bestimmung der Zähigkeit von Zylinderölen bei + 50 und + 100⁰ auch bei Heißdampfzylinderölen im allgemeinen ausreichend, da bei den hohen Temperaturen die Zähigkeitsunterschiede der einzelnen Öle zu gering werden.) Da der gewöhnliche weichgelötete Englersche Apparat starke Erhitzungen nicht zuläßt und ein Ölbad für diese starke Erwärmung wegen der Belästigung des Beobachters durch Dämpfe und wegen der Schwierigkeit, die Temperatur konstant zu halten, unzuträglich ist, so ist für Versuche bei 180⁰, 200⁰ usw. ein hartgelöteter Apparat mit Dampfbad für Anilin- (180⁰), Nitrobenzol- (200⁰) oder Naphthalinfüllung zu benutzen (Fig. 109). Die Siedeflüssigkeiten geben genau konstante Temperatur, indessen liegt die Temperatur des Probeöles wegen der nicht zu vermeidenden Wärmeausstrahlungen natürlich etwas tiefer als diejenige des Bades; sie ist durch mehr oder weniger starkes Siedenlassen des Bades zu regulieren. Bei den erwähnten hohen Temperaturen sind mit dem Englerschen Apparat meßbare Unterschiede in der Zähigkeit von praktischer Bedeutung bei verschiedenen Zylinderölen kaum vorhanden. Aus diesem Grunde hat Ubbelohde für Zähigkeitsbestimmungen bei hohen Temperaturen einen Apparat (Fig. 110) ähnlich dem Petroleumviskosimeter (S. 511) konstruiert, der sich von dem Englerschen Apparat durch längeres und engeres Ausflußröhrchen unterscheidet. Dadurch kommen kleinere Unterschiede in der Zähigkeit verschiedener Öle besser zum Ausdruck, jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß die so erhaltenen Ergebnisse nicht direkt den durch den Englerapparat bestimmten gleich zu setzen sind.

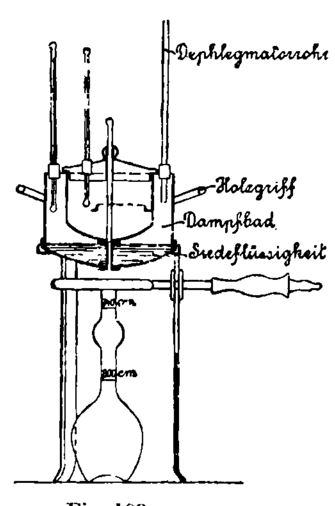


Fig. 109.

d) Viskosität von Ölmischungen. Da die Zähflüssigkeit keine additive Eigenschaft ist, kann man sie nicht nach der Mischungsregel berechnen, sondern findet Werte, die stets kleiner sind als die nach letzterer berechneten. Nach Versuche von Sherman, Gray und Hammerschlag (Journ. of Industrial and Engineering Chemistry 1909, 12; Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 653; 1909), läßt sich die Abhängigkeit der Zähigkeit von der prozentualen Zusammensetzung des Gemisches (Viskosität als Ordinaten, Prozentgehalt als Abszissen aufgetragen) durch hyperbolische Krümmungen darstellen, deren Abweichung von der aus der Mischungsregel sich ergebenden Geraden um so größer

ist, je mehr sich die Zähigkeiten beider Öle voneinander unterscheiden. Beim Vermischen von Mineralölen mit fetten Ölen sind die Abweichungen von den berechneten Werten bedeutend geringer als bei Mischungen von reinen Mineralölen.

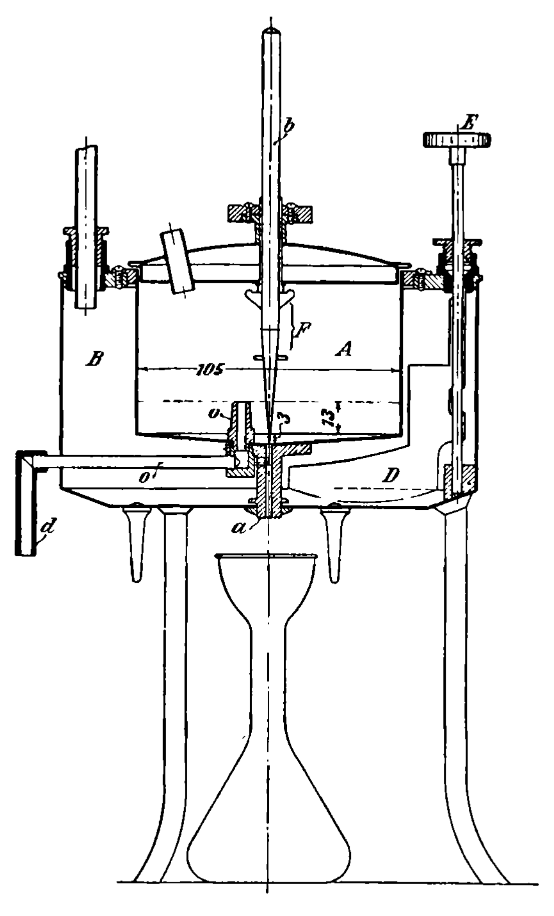


Fig. 110.

Um die Zähigkeit von Gemischen zweier (oder durch wiederholtes Rechnen mehrerer) Mineralöle zu berechnen, hat F. Schultz (Chem. Rev. **16**, 297; 1909) auf Grund von Versuchen 2 empirische Formeln aufgestellt.

1. Für Gemische mit 5—50 Proz. des viskoseren Öles ist die gesuchte Viskosität

$$G = 0{,}166^n\, V + 1{,}161\, \frac{1 - 0{,}166^n}{1 - 0{,}166}\, v,$$

2. für Gemische mit 5—50 Proz. des weniger viskosen Öles

$$G = 1{,}161^n\, v + 0{,}166\, \frac{1{,}161^n - 1}{1{,}161 - 1}\, V.$$

Hierin bedeutet V die Viskosität des viskoseren, v die des weniger viskosen Öles. Der Exponent n berechnet sich durch die Formel

$$n = \frac{\log p - \log 100}{\log 0{,}5},$$

worin p den Volumenprozentgehalt des Gemisches an 1. oder 2. Bestandteil bedeutet.

Aus den angegebenen Gleichungen berechnet sich für Gemische mit 5—95 Volumprozent des viskoseren Öles die Englerzahl des Gemisches nach folgenden Formeln:

$$G_5 = v\left[1{,}392 + 0{,}0004\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{55} = v\left[1{,}187 + 0{,}193\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{10} = v\left[1{,}388 + 0{,}0026\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{60} = v\left[1{,}218 + 0{,}225\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{15} = v\left[1{,}382 + 0{,}007\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{65} = v\left[1{,}254 + 0{,}262\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{20} = v\left[1{,}371 + 0{,}015\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{70} = v\left[1{,}296 + 0{,}305\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{25} = v\left[1{,}354 + 0{,}028\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{75} = v\left[1{,}348 + 0{,}359\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{30} = v\left[1{,}331 + 0{,}044\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{80} = v\left[1{,}414 + 0{,}427\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{35} = v\left[1{,}300 + 0{,}066\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{85} = v\left[1{,}505 + 0{,}521\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{40} = v\left[1{,}262 + 0{,}093\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{90} = v\left[1{,}642 + 0{,}662\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{45} = v\left[1{,}217 + 0{,}126\,\frac{V}{v}\right] \qquad G_{95} = v\left[1{,}906 + 0{,}934\,\frac{V}{v}\right]$$

$$G_{50} = v\left[1{,}161 + 0{,}166\,\frac{V}{v}\right]$$

In diesen Formeln bedeutet z. B. G_5 die Englerzahl des Gemisches mit 5 Volproz. des viskoseren Öles.

Die so berechneten Englerzahlen stimmen mit den durch den Versuch ermittelten um $\pm$ 1° E überein, nur in den Grenzfällen, d. h. bei Mischungen mit unter 10 Proz. oder über 90 Proz., kann der Fehler bis zu 15° E ausmachen.

e) Spezifische Zähigkeit. Unter spezifischer Zähigkeit, ausgedrückt im absoluten Maßsystem, versteht man die Zähigkeit eines Öles, bezogen

auf diejenige des Wassers von $0^0 = 1$. Da diese Größe aber verhältnismäßig kompliziert direkt zu bestimmen ist, ermittelt man zunächst die Flüssigkeitsgrade nach Engler, die sog. Englergrade, d. h. die relativen Ausflußzeiten der Öle auf dem Englerschen Viskosimeter, bezogen auf Wasser von $20^0 = 1$. Da diese Werte von den Abmessungen der Viskosimeter abhängig sind, (in den verschiedenen Ländern werden ja auch verschiedene Formen der Viskosimeter gebraucht z. B. in England das von Redwood, in Amerika von Saybolt, in Rußland Lamansky-Nobel, in Frankreich Barbey), so haben die Englergrade natürlich keine internationale Vergleichbarkeit. Die direkt vergleichbaren spezifischen Zähigkeiten weichen um 0—700 Proz. von den Englergraden ab. Die Überführung der beiden Größen ineinander erfolgt mit Hilfe einer von Ubbelohde angegebenen Formel:

$$\mathfrak{Z}_0 = s\left(4{,}072\ E - \frac{3{,}513}{E}\right).$$

Darin bedeutet: $\mathfrak{Z}_0$ die spez. Zähigkeit, bezogen auf Wasser von $0^0 = 1$, s das spez. Gew. des Öles bei der Versuchstemperatur, E die Englergrade, d. h. die relative Ausflußzeit des Öles auf dem Englerschen Viskosimeter, bezogen auf die Ausflußzeit des Wassers bei $20^0 = 1$. Der Klammerausdruck, der sog. Zähigkeitsfaktor Z_0, wird gleich der spez. Zähigkeit, wenn das spez. Gewicht = 1 ist; $s = 1$ ergibt $\mathfrak{Z}_0 = Z_0$. Da s meistens nahe an 1 liegt, kann man direkt $\mathfrak{Z}_0 = Z_0$ setzen.

Um bei der Bestimmung der Englergrade und spez. Zähigkeiten mittelst des Englerapparates alle Rechnungen zu vermeiden, hat Ubbelohde „Tabellen zum Englerschen Viskosimeter“ (Verlag von S. Hirzel, Leipzig) aufgestellt, aus denen man bei einem Eichwert des Apparates von 50—52 Sek. für alle Fließzeiten von 50, 100 und 200 ccm direkt die Englergrade und die zugehörigen Zähigkeitsfaktoren entnehmen kann.

f) Kißlings Konsistenzmesser. Zur Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten und salbenartigen Schmierölen bei Temperaturen, bei denen sie aus dem Englerapparat nicht abtropfen, benutzt man den Kißlingschen Konsistenzmesser (Laboratoriumsbuch S. 26). Man mißt hierbei die Zeit, welche ein zylindrischer, mit Spitze versehener Metallstab braucht, um eine bestimmte Strecke in das Fett einzusinken. Von wissenschaftlicher Genauigkeit dieser Methode kann natürlich nicht die Rede sein, aber sie gibt doch gute Vergleichswerte.

Ein 50 g schwerer Aluminiumstab *A* (Fig. 111) von 300 mm Länge und 9 mm Dicke, dessen sich verjüngender Teil 55 mm lang ist, besitzt am oberen Ende eine kreisförmige, auf der Unterseite einen kleinen, 10 mm langen Aufschlagstift *s* tragende Messingplatte *a b*; auf deren oberer Seite ist ein 40 mm langer Stift *t* angebracht, der zum Halten der vier mit zentraler Bohrung versehenen Beschwerungsgewichte, 25, 50, 100 und 200 g, dient. Die Fallhöhe des Stabes, d. h. die Höhe des Stiftes *s* über dem Hornring *r* beim Aufsetzen der Spitze des Stabes

auf die Oberfläche des 125 mm hoch im Becherglas aufgefüllten Fettes, soll 100 mm betragen. Man füllt unter Vermeidung von Hohlräumen das Fett bei 20⁰ in der vorgeschriebenen Höhe in das Becherglas *C* ein, setzt die Spitze des Stabes auf die Oberfläche auf, setzt beim Loslassen des Stabes eine Sekundenuhr in Gang und stoppt sie, wenn der Aufschlagstift auf den Metallrand aufschlägt. Die Belastung des Stabes ist so zu wählen, daß die Einsinkzeit nicht weniger als 20 und nicht mehr als 100 Sekunden beträgt.

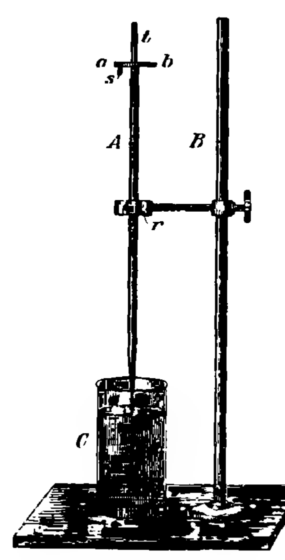


Fig. 111.

Die empirische Berechnung der Konsistenzzahlen erfolgt durch Summierunn zweier Größen, von denen die eine eineg Bruchteil des Stabgewichtes (samt seiner Belastung), die andere ein Bruchteil der in Sekunden ausgedrückten Einsinkzeit ist. In dieser Weise ordnet Kißling die untersuchten salbenartigen Produkte in 9 Konsistenzklassen, deren Berechnung nach Tab. 27 erfolgt. Die Konsistenzzahl K ist

$$K = \frac{b + s}{10},$$

darin ist

$$b = \frac{p}{2}, \text{ p das Stabgewicht; } s = \frac{t}{d} = \frac{\text{Zeit in Sek.}}{\text{Divisor}}.$$

Über die Größe des zu verwendenden Divisors siehe Tabelle.

Tab. 27.

Bezeichnung der Konsistenz	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Gewicht des Stabes in Gramm	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Zusatzgewicht	—	25	50	100	150	200	250	300	350
Gesamtgewicht (p)	50	75	100	150	200	250	300	350	400
$b = \frac{p}{2}$	25	38	50	75	100	125	150	175	200
Divisor (d) der in Sekunden ausgedrückten Einsinkzeit (t)	20	10	5	4	3	2	1,5	1	1
Konsistenzzahlen	unter 3	3–5	4–7	7–10	10–13	13–17	17–22	22–28	über 28

Die Methode gibt für viele Zwecke hinreichend genügende Übereinstimmung; ihre Unzulänglichkeiten bestehen in der Schwierigkeit, das Fett gleichmäßig einzufüllen, außerdem bedingen auch einzelne härtere Teilchen erhebliche Fehler.

V. Verhalten in der Kälte.

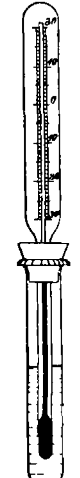
Bei abnehmender Temperatur werden die Schmieröle dickflüssiger und erstarren schließlich vollständig. Der Kältepunkt ist von der Zusammensetzung und dem Paraffingehalt der Öle abhängig, er schwankt deshalb bei Ölen verschiedener Herkunft in sehr weiten Grenzen.

Für die Ermittelung der Konsistenz der Mineralöle in der Kälte sind folgende Punkte zu beachten.

Werden Mineralöle beim Übergang aus dem tropfbar flüssigen in den salbenartig festen Zustand bewegt, so kann dieser Übergang durch Zerstörung der netzartigen Paraffin- oder Pechausscheidungen wesentlich verzögert werden. Die Mineralöle müssen also bei solchen Prüfungen ohne Erschütterung und ferner wenigstens eine Stunde lang auf die Versuchstemperatur abgekühlt werden, da die festen Paraffinteilchen sich nicht momentan, sondern langsam abscheiden und das Öl nur langsam die Temperatur der Umgebung annimmt. Durch Erhitzen der Öle vor der Abkühlung können infolge physikalischer Umlagerungen im Öl gelöster Stoffe oder durch Schmelzungen von Paraffin- oder Pechteilen im Öl die Gefriergrenzen verschoben werden. Solche Änderungen können auch eintreten, wenn das erhitzte Öl auf Zimmerwärme gebracht und dann wiederholt auf die in Frage kommende Temperatur abgekühlt wird. Diese auch bei Transporten und beim Lagern in Frage kommenden Temperaturschwankungen bewirken, daß einzelne Öle, ohne weitere Behandlung geprüft, zu verschiedenen Zeiten ganz erheblich verschiedene Gefriergrenzen zeigen.

Helle Mineralöle erscheinen in der Kälte bisweilen fast völlig klar, während sie bereits gelatinös erstarrt sind.

Bei der Untersuchung ist nun entweder festzustellen, ob und in welchem Maße das Öl bei einer vorgeschriebenen Temperatur (— 5 oder — 15° usw.) flüssig ist, oder es ist zu ermitteln, wann das Öl die ersten Ausscheidungen gibt, und wann es schließlich salbenartig fest wird. Da hierzu ohne ungefähre Kenntnis der Gefriergrenze des Öles mehrere Abkühlungen auf verschiedene Kältegrade erforderlich wären, so prüft man zunächst im einfachen Vorversuch (nach Fig. 112) das Probeöl im Reagenzglas in einer Mischung von Eis und Viehsalz unter zeitweisem Neigen des Glases nach momentanem Herausnehmen aus der Kältemischung auf Konsistenz und äußere Beschaffenheit.


Fig. 112.

Mineralöle werden einmal im Anlieferungszustande und einmal nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 50° und darauf folgendes halbstündiges Abkühlen im Wasserbad von 20° geprüft; jeder Kälteversuch besteht in einstündiger Abkühlung auf die in Frage kommende Temperatur.

Fette Öle sind, sofern sie nicht schon früher erstarren, 4—10 Stunden im Reagenzglas abzukühlen, und zwar eine Probe unter Vermeidung

von Bewegung, eine zweite unter viertelstündlichem kurzen Umrühren. Das gleiche gilt für Gemische von Mineralölen mit fetten Ölen.

Um zur genaueren Prüfung bei je einem Temperaturgrad die Öle genügend lange abzukühlen, werden diese in gefrierenden Salzlösungen von verschiedener, dem konstant zu haltenden Gefrierpunkt (s. nachfolgende Übersicht) angepaßter Zusammensetzung abgekühlt. Diese Lösungen werden durch Mischungen von etwa 1 T. Viehsalz und 2 T. feingestoßenem Eis oder Schnee abgekühlt und zum langsamen Gefrieren gebracht.

In 100 T. Wasser:

0°	— 3°	— 4°
Eis.	13 T. Kalisalpeter.	13 T. Kalisalpeter, 2 T. Kochsalz.
— 5°	— 8,7°	— 10°
13 T. Kalisalpeter und 3,3 T. Kochsalz.	35,8 T. Chlorbaryum.	22,5 T. Chlorkalium.
— 14°	— 15 bis — 15,4°	
20 T. Salmiak.	25 T. Salmiak.	

a) **Einfaches Reagenzglas-Verfahren.** Bei diesem für viele praktische Zwecke ausreichenden Verfahren wird nur beobachtet, ob das Öl bei der Versuchstemperatur tropfbarflüssig bleibt oder salbenartig bzw. talgartig erstarrt ist. (Versuchsvorrichtung Fig. 113 von Hofmeister, Mitteilungen 1889, 24.)

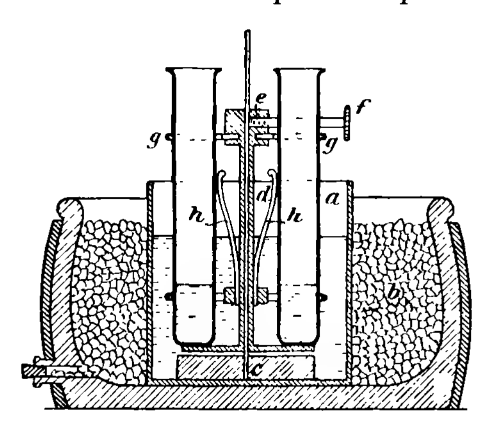


Fig. 113.

Die gefrierende Salzlösung befindet sich im emaillierten, 12 cm breiten Topf *a*, die zur Abkühlung dienende Mischung von Eis und Salz im irdenen, mit Filz umwickelten Topf *b*. Die bis zu einer 3 cm hohen Marke mit Öl gefüllten Reagenzgläser werden in das Gestell *d e f g* gebracht. Nach einstündiger Abkühlung der Proben beobachtet man die Konsistenz der Öle durch Neigen des Glases. Je nachdem ein mit dem Öl abgekühlter Glasstab beim Anheben so fest haftet, daß das Glas mit gehoben wird oder nicht, gilt das Öl als dick- oder dünnsalbenartig [1]). Überkältung der gefrierenden Salzlösungen vermeidet man

[1]) Über die Erwärmung der Proben vor den Versuchen siehe nachstehend unter b) 1.

durch Abstoßen der gefrorenen Teile von den Wandungen und zeitweises Herausnehmen des Topfes aus der Kältemischung. Die Temperatur der Salzlösung wird an einem genauen Thermometer abgelesen.

Temperaturen von — 20° bis — 21° erhält man bequem konstant durch Einbringen der Mischung von Eis und Viehsalz in ein Gefäß, welches in ein zweites, ebenfalls mit jener Mischung gefülltes Gefäß gestellt wird. Bei einiger Übung genügt die schätzungsweise Entnahme der Eis- und Salzmengen zur Erzeugung einer Temperatur von — 21°.

Zur Erzeugung noch tieferer Temperaturen gibt man in das innere, aus nicht emailliertem Blech bestehende und in das äußere Gefäß Alkohol und kühlt durch feste Kohlensäure die zu prüfenden Öle ab; man kann so genügend lange Temperaturen von — 25°, — 30° usw. konstant erhalten.

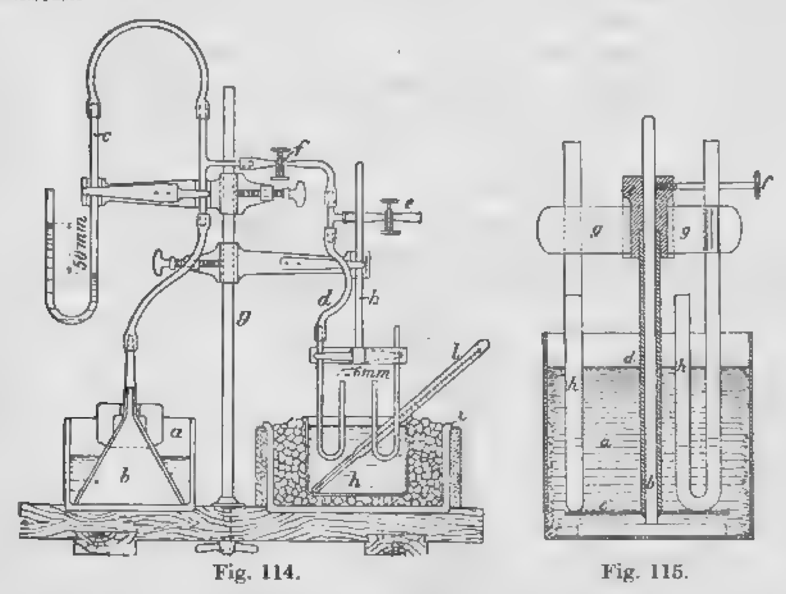


Fig. 114. Fig. 115.

b) Zur zahlenmäßigen Vergleichung des Fließvermögens in der Kälte bedient man sich des in Fig. 114—118 abgebildeten Apparates. Fig. 114 zeigt die von den preußischen Bahnverwaltungen für die Prüfung der Mineralöle nach den Lieferungsbedingungen vorgesehene Anordnung.

1. Vorbereitung des Öles zum Versuch. Das in der Probeflasche gut durchgeschüttelte Öl wird zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein Sieb von $\frac{1}{3}$ mm-Maschenweite bei Zimmerwärme gegossen. Zur Berücksichtigung der Einflüsse von Erhitzung auf den Kältepunkt werden zwei unerhitzte und zwei 10 Min. auf 50° im Wasserbade erhitzte Proben geprüft. (Bei strengen Anforderungen ist außerdem noch eine, wie beschrieben, erhitzte und dann, nach einstündiger Abkühlung bei der Prüfungstemperatur oder bei — 25°, auf Zimmerwärme gebrachte Probe zu prüfen, falls die ersten, nicht

erhitzten Proben den vorgeschriebenen Kältepunkt gezeigt haben.) Das Erhitzen der Probe erfolgt zweckmäßig auch bei dem einfacheren Verfahren der Kälteprüfung (S. 599) direkt im Proberöhrchen. d. h. bei dem vorliegenden Apparat in 6 mm weiten U-Röhren (Fig. 116).

2. Die U-Röhren werden durch den langen Schenkel mittels kleiner Pipetten (Fig. 117), welche mit Gummiball zum Aufsaugen des Öles versehen sind, bis zur 0-Marke gefüllt, bei dem kürzeren Schenkel schließt sich an diese nach oben hin eine Millimeterteilung an. Die Röhren dürfen an der Biegungsstelle nicht verengt sein, und die Weite der Röhren darf gegen die vorgeschriebenen 6 mm höchstens um $\pm$ 0,3 mm abweichen, was durch kleine Stahlkugeln von passendem Durchmesser gemessen wird. Die Entfernung der beiden Schenkel voneinander soll etwa 7 mm betragen.

Fig. 116.

Fig. 117.

3. Der durch die Schlauchklemme *k* und das Wassermanometer *n* zunächst abgeschlossene Trichter *a* wird, beschwert durch das Gewicht *c*, auf das Wasser im Gefäß *b* gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter und dem anschließenden Luftraum in den Verbindungs-

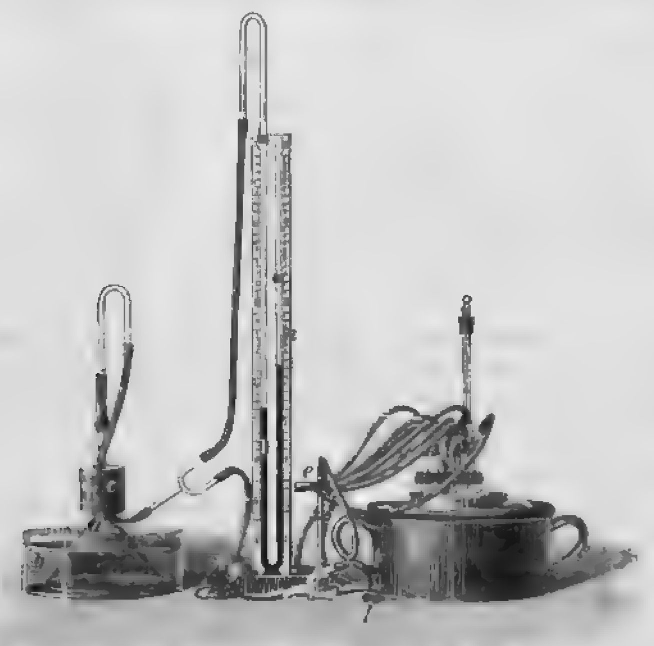


Fig. 118.

schläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz des Wassers im Trichter und außerhalb des letzteren entsprechender Druck, welcher im Manometer gemessen wird. Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugießen von Wasser in *b* oder Lüften des Quetschhahnes *k*, wobei Quetschhahn *l* geöffnet ist.

4. Die langen Schenkel der im Kältebad befindlichen U-Röhren werden mit dem Druckerzeuger durch die Schläuche und den Zehnwegehahn *e* verbunden; vorher wird der Quetschhahn *l* von dem Schlauch des Zweiwegestücks abgezogen, damit das Zusammenpressen der Luft während des Aufsetzens der Schläuche vermieden wird. Hierauf läßt man den Druck 1 Min. lang auf die Öle einwirken, indem man den Quetschhahn *k* lüftet. Alsdann wird durch schnelles Abziehen des Quetschhahnes *l* der gewöhnliche Luftdruck in der gesamten Luftleitung hergestellt. Der an der Skala am kürzeren Schenkel beobachtete Aufstieg, welcher auch nach dem Abfließen des Öles durch die zurückbleibende Benetzung der Wände zu erkennen ist, gibt das Maß für das Fließvermögen der Öle; außerdem wird eine etwaige im Öl auftretende Trübung mit beobachtet.

VI. Verdampfbarkeit und Entflammbarkeit.

Die Mineralschmieröle, d. h. die am höchsten siedenden Destillationsprodukte oder Residuen des Rohpetroleums, sollen erst bei starker Erhitzung verdampfbar sein. Es war üblich, den verhältnismäßig einfach zu bestimmenden Entflammungspunkt als Vergleichsmaßstab für die Verdampfbarkeit der Öle zu bestimmen; man bedient sich hierzu je nach dem Zweck der Prüfung offener oder geschlossener Prober. Die Qualitäten von Maschinenölen, insbesondere aber diejenigen von Dampfzylinderölen werden daher erfahrungsgemäß — ceteris paribus — nach der Höhe der Flammpunkte beurteilt.

Der Flammpunkt kann aber immer nur einen gewissen Schluß auf den Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröles gestatten, wenn er oberhalb einer festgesetzten Minimalgrenze liegt. In Zweifelsfällen muß man entweder einen Destillationsversuch im Englerschen Kolben zur Ermittelung der Gegenwart von Petroleum oder benzinartigen Ölen oder bei Abwesenheit dieser Öle einen direkten Verdampfungsversuch im offenen Gefäß unter Bestimmung der Verdampfungsmenge zur Beurteilung der Qualität anstellen [1]). Praktisch werden die direkten Bestimmungen der Verdampfbarkeit fast nur für Dampfzylinder-, Heiß-

---

[1]) Die Festsetzung einer Minimalgrenze für den Flammpunkt ist für Eisenbahnöle, Maschinenöle, Zylinderöle usw. erwünscht, um das Schmieröl in einfacher Weise als frei von leichtflüchtigen Ölen und nicht feuergefährlich zu kennzeichnen, ferner zum Identitätsnachweis, und weil der Flammpunkt bis zu einem gewissen Grade mit wesentlichen Eigenschaften der Öle zusammenhängt. Die Höhe dieser Grenzen ist für die verschiedenen Sorten von Ölen nach Maßgabe der besonderen Betriebsbedürfnisse festzusetzen (Deutsche Verbands-Beschlüsse).

dampfmaschinen- oder Dampfturbinenöle herangezogen (s. a. Transformatorenöle S. 532).

Außer dem Flammpunkt wird zur Charakterisierung der Verdampfbarkeit oder Feuergefährlichkeit auch der Brennpunkt, d. i. diejenige Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme die Oberfläche ruhig fortbrennt, herangezogen. Dieser Punkt gilt sogar gegenüber der Flammpunktsprüfung einigen Autoren als schärferer Maßstab für die Verdampfbarkeit der Schmieröle.

a) Verdampfbarkeit. Handelt es sich um genaue Feststellung der bei bestimmten Temperaturen verdampfenden Ölmengen, wie sie natürlich bei der Flammpunkts- oder Brennpunktsbestimmung nicht ermittelt werden können, so kann man sich der in Fig. 119 dargestellten Vorrichtung von Holde (Lieferant: Paul Altmann, Berlin) bedienen. Dieser Apparat dient zur Feststellung der bei mehrstündigem Erhitzen von Transformatorenölen, Heißdampfzylinderölen usw. auf konstante Temperaturen von 100°, 170°, 190° oder 300° entweichenden Dampfmengen.

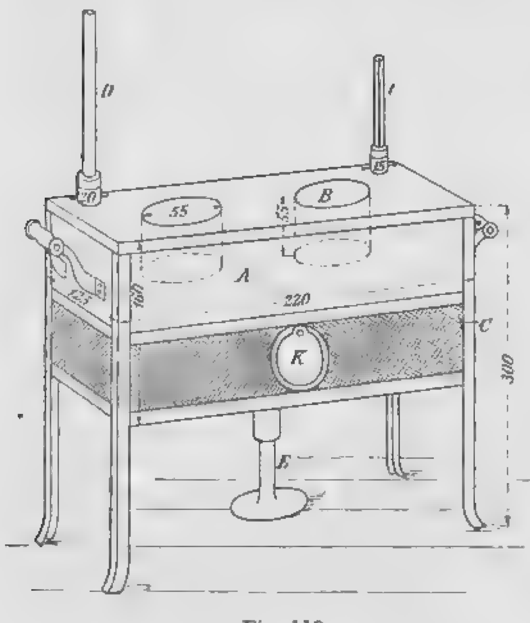


Fig. 119

Der in den Vereinigten Staaten zur Prüfung der Entflammbarkeit von Ölen gebräuchliche New York State Board of Health tester ist gleichzeitig für die Bestimmung der Verdampfungsmengen der Öle unter bestimmten Bedingungen vorgesehen. Zu diesem Zweck wird das äußere Bad des Probers mit Wasser gefüllt, nachdem das tarierte Ölgefäß in gleicher Weise wie zur Flammpunktsbestimmung mit Öl gefüllt und dann wieder gewogen wurde. Darauf soll das Öl in 10—15 Min. in dem zum Kochen erhitzten Wasserbad auf 208—210° F. d. i. etwa 98 5° C, erwärmt, 5 Stunden auf dieser Temperatur erhalten und hierauf schnell auf etwa 10° F, d. i. 5,5° C, abgekühlt werden. Der Gewichtsverlust eines Maschinenöles soll alsdann nicht mehr als 0,1 Proz. betragen. Zur Prüfung der Verdampfbarkeit von Ölen bei starker Erhitzung scheint der Apparat nicht eingerichtet zu sein.

Bei dem Apparat von Holde wird das in seinen Abmessungen genau festgelegte Ölgefäß des Penskyschen Flammpunktprüfers benutzt. Im Dampfbad *A* (Fig. 119) werden durch den Brenner *E*, je nach der gewünschten Versuchstemperatur, wäßrige Kochsalzlösung oder Toluol (Kp = 111), Nitrobenzol (Kp = 209) zum Sieden gebracht. Zur Verflüssigung der Dämpfe dient ein Wasserkühler oder ein 1 cm weites, 1,5 m langes Dephlegmatorrohr *D*. In der einen Tülle sitzt ein Thermometer *t*.

Durch das Sicherheitsdrahtnetz *C*, in welches durch eine schmale Öffnung der Brenner eingepaßt ist, ist die Gefahr des Anbrennens der Dämpfe der Siedeflüssigkeit fast ausgeschlossen. Der Brenner wird nach Beiseiteschieben der Klappe *K* angezündet.

In die kleinen Kessel *B* kommt als Wärmeüberträger für die Erhitzung der einzuhängenden Penskyschen Ölgefäße entweder Glycerin (für Versuche bei 100°) oder hochentflammbares Dampfzylinderöl (fp höher als 300° im Pensky-Apparat) für Versuche bei 200 und 300°. Das zu prüfende Öl wird bis zur Auffüllmarke, d. h. in 3,5 cm hoher Schicht, in den Penskyschen Tiegel eingefüllt. Der Tiegel wird in das Glycerin- bzw. Ölbad erst eingesetzt, wenn das Thermometer im Dampfbad schon einige Minuten den Siedepunkt des eingefüllten Körpers zeigt.

Das zu prüfende Öl im Tiegel nimmt, wegen eigner Wärmeabgabe und derjenigen des Zwischenbades nach außen, nicht ganz die Temperatur des Dampfbades an. In siedender Salzlösung (Siedetemperatur etwa 107°) wurde ein in den Tiegel gebrachtes Öl nahezu 100°. in Nitrobenzoldämpfen nur 193—195°, in Anthracendämpfen 305—310° heiß. Um diese Erwärmung in jedem Fall messen zu können, bringt man in je eine der zu prüfenden Ölproben ein Thermometer und wischt zum Schluß der Versuche die am Thermometer nach dem Herausnehmen anhaftende Ölmenge mit einem Stückchen Fließpapier ab, welches zu Anfang gemeinschaftlich mit dem ölgefüllten Tiegel gewogen wurde. Der nach dem Versuch in Wasser abgekühlte Tiegel wird mit Ölinhalt und ölhaltigem Fließpapier nach Abtrocknen der Außenwandungen und nach wenigstens ½ stündigem Verbleiben im Exsikkator gewogen.

Bei der Bestimmung der Verdampfbarkeit bei höheren Temperaturen als 300°, z. B. bei 350°, wird der mit dem Öl gefüllte Tiegel im Pensky-Martensschen Flammpunktsapparat durch einen Dreibrenner erhitzt, wobei sich bei einiger Übung gleichfalls gute Temperaturkonstanz erzielen läßt; nur bedarf ein derartiger Versuch natürlich der ständigen Überwachung während der ganzen Erhitzungsdauer.

Bei der Prüfung nach dieser Methode zeigten Damfpzylinderöle, für die eine Ermittelung der in bestimmter Zeit verdampfenden Ölmengen von besonderer praktischer Bedeutung ist, bei einem Flammpunkt von 250—300° nach zweistündigem Erhitzen auf 200° einen Verdampfungsverlust von 0,03—0.10 Proz. selten bis 0,15 Proz., nach zweistündigem Erhitzen auf 300° 0,2—1,2, selten bis 2,3 Proz., bei 350° 8—15 Proz.

Die Holdesche Methode liefert bei den Einzelversuchen gut übereinstimmende Werte, sie ist auch von den preußischen Behörden in die Lieferungsbedingungen für Dampf- und Heißdampfzylinderöle

aufgenommen. Von Schreiber ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei dieser Prüfungsweise den praktischen Bedingungen im Dampfzylinder zu wenig Rechnung getragen wird. Deshalb benutzt Schreiber (Zeitschrift f. angew. Chem. 23, 99; 1910), um einen Anhaltspunkt für die wirkliche Brauchbarkeit eines Heißdampfzylinderöles zu erhalten, einen Apparat (Fig. 120), in welchem das Öl wie im geschlossenen

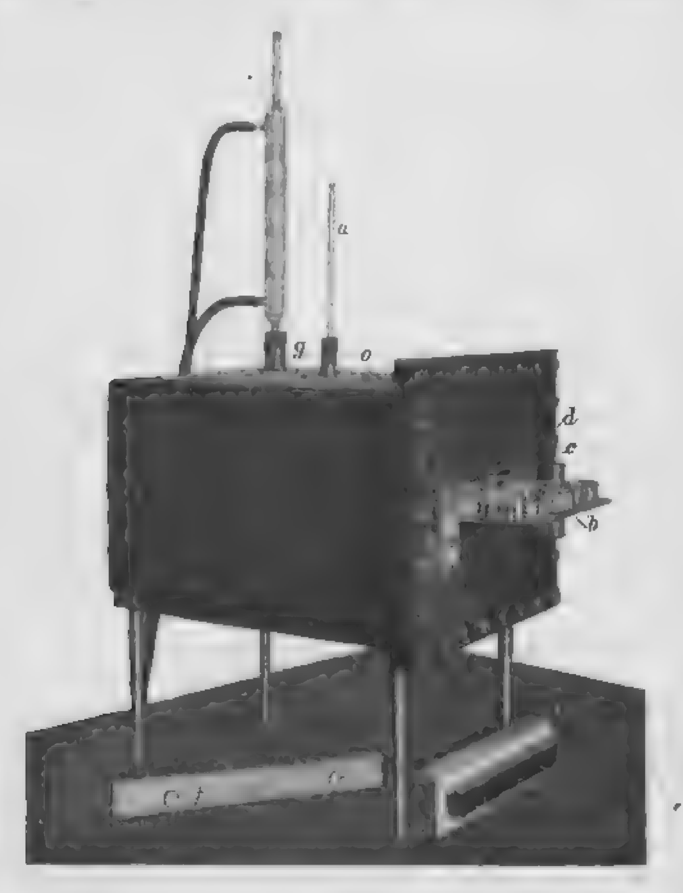


Fig. 120.

Dampfzylinder in dünner Schicht von allen Seiten gleichmäßig erhitzt wird. Der Ofen besteht aus einem Hohlmantel, in dem hochsiedendes Kompressoröl durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. Bei konstantem Gasdruck betragen die Temperaturschwankungen nur ± 2°. Die Öle stehen in flachen gläsernen Schalen von 80—85 mm Durchmesser und 20 mm Höhe auf einem durchlochten Einsatzboden in der Mitte des Ofens. Die Deckfläche des Apparates enthält 6 Öffnungen zum Abziehen der Öldämpfe sowie zum Ein- und Ableiten von Wasserdampf

oder Gasen, falls die Verdampfbarkeit nicht in Luft festgestellt werden soll. Man füllt in die Schalen 10 g des zu prüfenden Öles ein und erhitzt 16—24 Stunden auf 200°. Es wird dann die verdampfte Menge Öl sowie die Zunahme der in Benzin und Benzol unlöslichen Stoffe festgestellt, wobei sich gezeigt hat, daß bei Ölen, die sich im Betriebe nicht bewährt haben, beide Größen besonders groß sind (Öl I und II der Tabelle 28). Daß spez. Gewicht, Flüssigkeitsgrad und Flammpunkt nicht immer einen sicheren Schluß auf die Verdampfungsfähigkeit zulassen, geht aus dem Vergleich von Öl II und V hervor, die bei gleichem Flammpunkt und gleichem spez. Gewicht im Falle II 8,78 Proz., im Falle V nur 1,35 Proz. Verdampfungsmenge zeigten. Die Resultate von 5 reinen Mineralölen, von denen sich die beiden ersten im Betriebe nicht bewährt haben, sind in Tab. 28 zusammengestellt.

Tab. 28.

Öl Nr.	I	II	III	IV	V
Spezifisches Gewicht	0.904	0,905	0,906	0.916	0,908
Viskosität bei 100°	—	—	6.24	6.32	7.00
Viskosität bei 150°	2.05	2.30	2,34	2,34	2.51
Flammpunkt (Apparat offener Tiegel)	317	331	338	319	332
Brennpunkt (Apparat offener Tiegel)	362	372	382	374	378
Asphaltartige Stoffe % benzinunlöslich	0,16	0.04	0,05	0,64	0.05
Asphaltartige Stoffe % alkoholätherunlösl.	1.07	0,54	1.59	1.65	2,29
Verdampfungsmenge nach 16 Stunden %	13.6 (bei 250°)	8.78 (bei 250°)	1.15 (bei 280°)	3.66 (bei 280°)	1.35 (bei 280°)
Asphaltartige Stoffe nach dem Erhitzen, in Benzin unlöslich %	10,8	5,13	1,26	1,84	1.28
Nach dem Erhitzen in heißem Benzol unlöslich %	Der größte Teil unlöslich	4,04	1,02	1,46	0,98
Sonstige Beschaffenheit	Das Öl war fest, v. pergamentartiger Beschaffenheit	Das Öl war eine zähe Masse von teigartiger Beschaffenh.	flüssig, ohne merkliche Veränderung	flüssig, ohne merkliche Veränderung	flüssig, ohne merkliche Veränderung

Daß die starke Vermehrung der asphaltartigen Stoffe auf Oxydation zurückzuführen ist, wurde durch Ermittelung des Einflusses von Wasserdampf und Gasen auf die Verdampfbarkeit und Veränderung der Öle festgestellt. Wenn auch im Kohlensäure- und Wasserdampfstrom eine Asphaltanreicherung, wenn auch nicht eine so erhebliche wie im Luftstrom festgestellt werde, so ist dies auf etwaigen Sauerstoffgehalt dieser Gase zurückzuführen. Ein Mineralöl mit 0,07 Proz. benzinunlöslichen Stoffen zeigte die in Tab. 29 zusammengestellten Ergebnisse.

Tab. 29.

Verdampft	im Luftstrom	im Kohlensäurestrom	im Wasserdampfstrom
Verdampfungsmenge nach 24 Std. bei 280°	19,15	5,30	15,31
Benzinunlösliche Stoffe %	15,10	0,99	0,16
In heißem Benzol unlöslich % . . .	13,53	0.23	vollkommen löslich
Sonstige Beschaffenheit	Das Öl bildete eine feste pergamentartige Masse	Das Öl war flüssig, ohne merkliche Veränderung	

b) Die Flammpunktsbestimmung. 1. Der Pensky-Martenssche Apparat[1] (Querschnitt Fig. 121, Grundriß des Deckels Fig. 121 b) gestattet wegen der Anordnung der Erhitzung, der Führung der Zündflamme und der Beobachtung der Entflammung ein sichereres Arbeiten als die offenen Prober, bei denen auch die ruhige Dampfansammlung über der Oberfläche der Öle leicht gestört wird, wenn man nicht in einem völlig zugfreien Raum arbeitet. Ein Vorzug des Penskyschen Probers ist ferner die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf den Abelschen Probern gewonnenen Resultaten, insoweit es sich um niedriger entflammbare Öle handelt. Eigentümlich und im gewissen Sinne störend ist bei diesem Prober seine sehr große Empfindlichkeit. Es drücken nämlich bereits sehr geringe Mengen leichtflüchtiger Dämpfe, welche im offenen Tiegel ungehindert und unbeobachtet entweichen, den Flammpunkt im Pensky-Apparat oft überaus stark herab.

Die Ölprobe wird im Gefäß E bis zur 34 mm hohen Marke M aufgefüllt und durch den Dreibrenner erhitzt. Das Gefäß E ruht, durch eine Luftschicht getrennt in dem Eisenkörper H, welcher durch den Messingmantel L vor zu starker Wärmeabgabe geschützt wird[2]. Sobald das durch den Dreibrenner erhitzte Öl etwa 100° erreicht hat, wird beständig der Handrührer J bewegt. Von 120° an wird das durch Gas oder Rüböl gespeiste Zündflämmchen z durch Drehung des Griffes G zunächst von 2° zu 2° und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu Grad etwa 2 Sekunden lang unter Aussetzen des Rührens in den Dampfraum des Gefäßes E getaucht, bis deutliches Aufflammen der Dämpfe in dem dunklen Dampfraum eintritt. Die hierbei am Thermometer t abgelesene Temperatur, bei welcher die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden und die Fehler des Thermometers zu berücksichtigen sind, ist der Flammpunkt. Dem Aufflammen folgt zuweilen vollständiges Verlöschen des Zündflämmchens. Beim Wiedereintauchen des Zündflämmchens braucht sich das Aufflammen nicht sofort

[1] Verfertiger Sommer & Runge, Berlin-Friedenau.

[2] Als zweckmäßig für die Handhabung des Apparates hat sich die Umkleidung des Messingmantels mit Asbest erwiesen.

zu wiederholen, da sich erst durch weiteres Erwärmen neue entflammbare Dampfmengen ansammeln. Zur Beobachtung wählt man zweckmäßig einen Platz mit gedämpfter Beleuchtung.

Die Temperatur darf, sorgfältiges Rühren vorausgesetzt, während der Erhitzung auf 120° noch 6—10°, von 20° unterhalb der Ent-

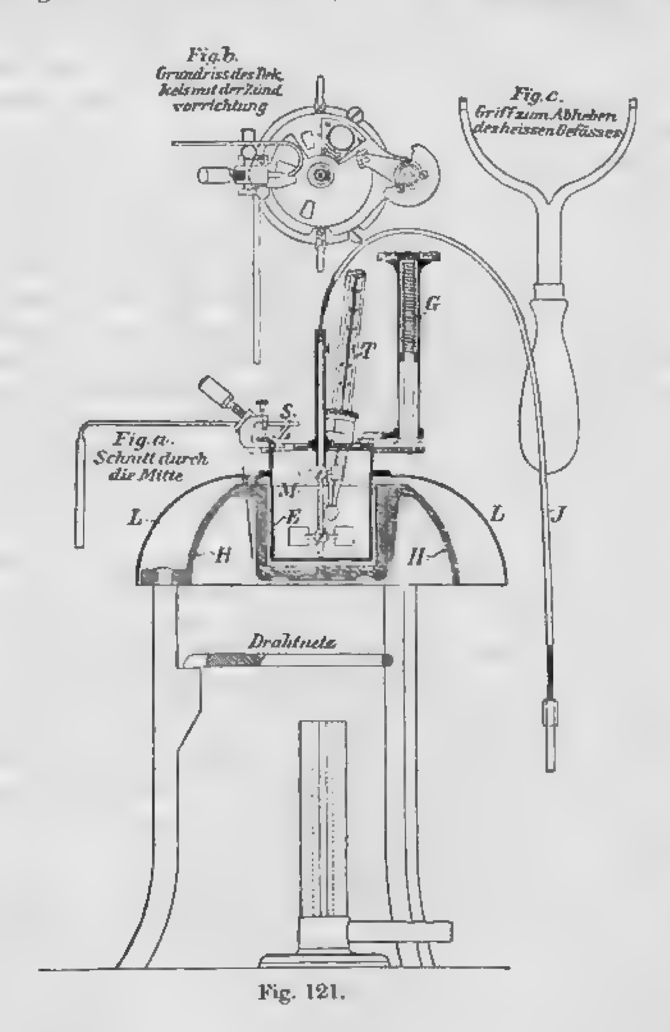


Fig. 121.

flammungstemperatur an nur 4—6° in 1 Minute steigen. Unter diesen Bedingungen wird zu lange Versuchsdauer und Überhitzung des Öles vermieden.

Sollte der Flammpunkt, was bei Schmierölen selten vorkommt, unter 120° liegen, so muß von 80° an gerührt und von 100° an das Zündflämmchen von Grad zu Grad eingetaucht werden. Dem Verlöschen

des Zündflämmchens beim Eintauchen begegnet das neben der einzutauchenden Zündflamme angebrachte Sicherheitsflämmchen *S*. Über einen Pensky-Apparat mit elektrischer Widerstandsheizung, die besonders bequemes und regelmäßiges Anheizen erlaubt, siehe Holde, Mineralöle, S. 136.

Die Flammpunkte dürfen bei Wiederholungsversuchen im allgemeinen nur um höchstens 3° differieren; gewöhnlich liegen die Differenzen zwischen 0° und 2°. In der Regel genügen daher zur Mittelbildung 2 Versuche, nur in Zweifelsfällen ist ein dritter oder vierter Versuch auszuführen.

Wesentlich höher können die Unterschiede in den Wiederholungsversuchen bei Gemischen mit viel fettem Öl oder bei reinen fetten Ölen ausfallen, weil die Fette beim Erhitzen sich ungleichmäßig zersetzen und verschiedene Mengen brennbarer Gase bei Wiederholungsversuchen entwickeln. Compoundierte Heißdampfzylinderöle, die in der Regel 3,5 bis 5, selten bis 12 Proz. tierisches Fett enthalten, wie sie jetzt der besseren Schmierwirkung wegen vielfach benutzt werden, zeigen gewöhnlich keine wesentlichen Unterschiede bei der Wiederholung der Flammpunktsbestimmung. Die Flammpunkte von Mineralölgemischen ergeben ähnliche Abweichungen von den durch die Mischungsregel berechneten nach unten, wie dies für die Viskosität von Ölgemischen angegeben worden ist (S. 594). Bei Zusatz kleiner Mengen eines leicht entflammbaren Öles zu einem schwerer entflammbaren sind die Flammpunktserniedrigungen sehr bedeutend.

Öl, welches einmal zum Versuch benutzt wurde, ist nicht als einwandfrei für Wiederholungsversuche anzusehen. da sich der Flammpunkt durch Abgabe von Dämpfen etwas erhöht haben kann.

Die Thermometer zum Apparat sind so zu prüfen, daß sie während der Prüfung bis zur Hülse, entsprechend ihrer Benutzung in diesem Apparat, in das Temperaturbad eintauchen. Die unter diesen Umständen gemachten Fehlerangaben ersparen alsdann später die jedesmalige Berechnung der Korrektur für den herausragenden Faden. Man benutzt zweckmäßig die gleichen Thermometer für die Prüfung im offenen Tiegel und liest so stets unmittelbar korrigierte Flammpunkte am Thermometer ab.

Wasserhaltige Öle werden nur dann auf dem Penskyschen Apparat geprüft, wenn während der Prüfung die Zündflamme nicht häufig erlischt, anderenfalls sind sie vor den Versuchen durch Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren zu entwässern. Das durch den Wasserdampf herbeigeführte Verlöschen der Zündflamme ist mit dem nach dem Aufflammen beim Entflammungspunkt öfter stattfindenden Verlöschen nicht zu verwechseln.

2. Im Abelschen Petroleumprober. Es kommt ausnahmsweise vor, daß Schmieröle mit Petroleum versetzt sind bzw. so niedrig entflammen, daß der Flammpunkt nicht mehr auf dem Pensky-Apparat bestimmt werden kann. In diesem Falle wird der dem Penskyschen Apparat ähnliche Abelsche Petroleumprober benutzt (siehe S. 513).

Bei Schmierölprüfungen braucht jedoch der Barometerstand nicht berücksichtigt zu werden.

3. Im offenen Tiegel. Diese Bestimmung ist heute noch bei den preußischen Eisenbahnverwaltungen und im Handelsverkehr (Fig. 122 und 123) neben der Prüfung im Pensky-Apparat wegen der Einfachheit und Billigkeit der Versuchsvorrichtung im Gebrauch.

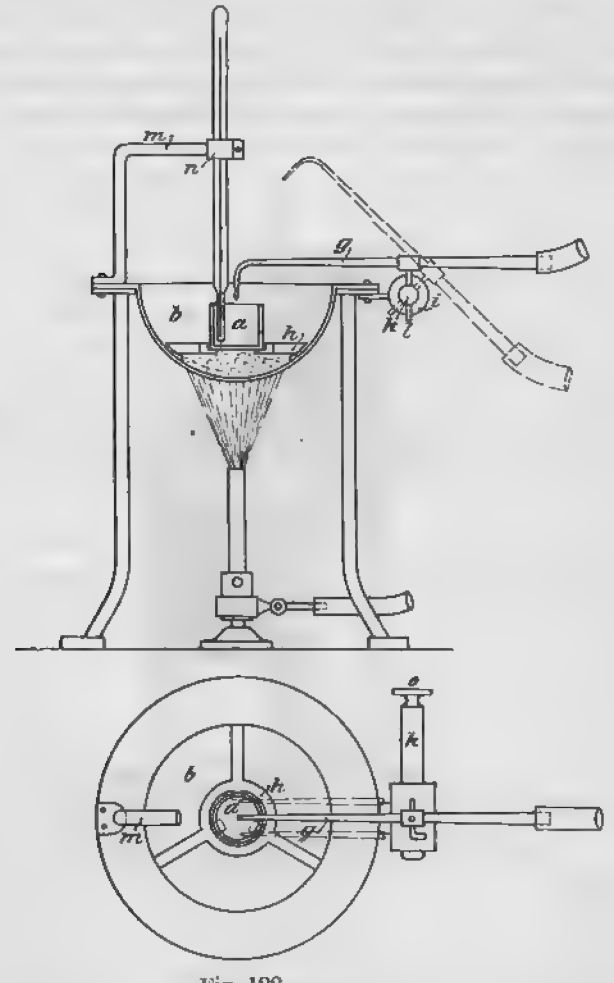


Fig. 122.

a) Bestimmung des Flammpunktes von Eisenbahnwagenölen (nach den Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden) (Fig. 122).

Das Öl wird in einem 4 cm hohen und 4 cm weiten Porzellantiegel *a* bis zu einer 1 cm unter dem Tiegelrand angebrachten

Marke eingefüllt; der Tiegel steht auf einem Einsatz *h* der halbkugelförmigen, 18 cm breiten Blechschale *b*, die 1,5 cm hoch mit feinem Sand gefüllt ist. Die von Marcusson verbesserte mechanische Flammenführung besteht aus einem seitlich am Rande der Schale befestigten Rohr *i*, in das ein Bolzen *k* genau eingepaßt ist. Das Rohr hat oben und unten in der Längsrichtung einen 3 cm langen Schlitz, in dem sich ein unten mit dem Bolzen *k*, oben mit dem Zündrohr *g* fest verbundener Stift *l* bewegt. Am linken Ende biegt der Schlitz rechtwinklig um, wodurch das Zurückfallen des Zündrohrs in die punktiert gezeichnete Ruhelage ermöglicht wird. Der Bolzen *k* ist am rechten Ende mit einem Handgriff *o* versehen. Durch diese Zündvorrichtung wird bewirkt,

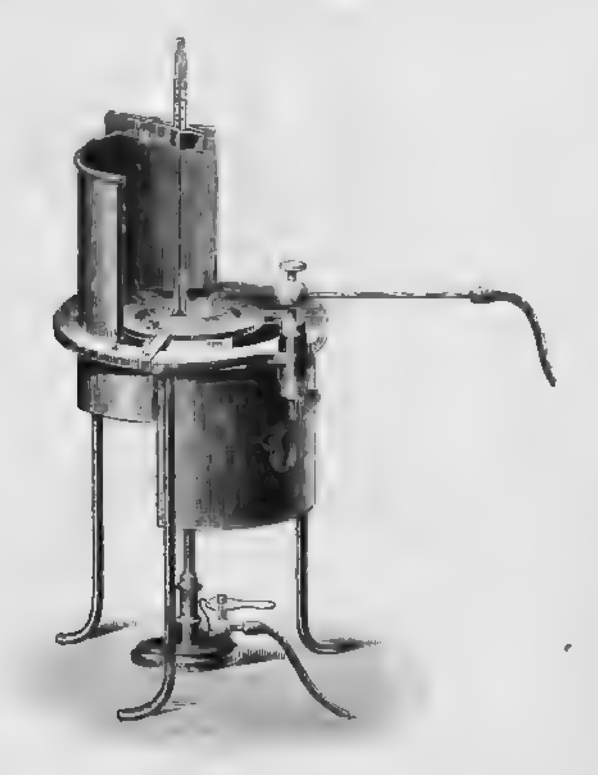


Fig. 123a.

dem Öl nach der Ausdehnung durch die Erwärmung auf 150° die 10 mm lange vertikale Zündflamme genau auf die vorgeschriebene Entfernung von 2—3 mm von der Öloberfläche zu nähern, ohne befürchten zu müssen, die Tiegelwandung zu überhitzen und dadurch zu frühes Entflammen hervorzurufen.

Man setzt den mit Öl gefüllten Tiegel in den Einsatz der Blechschale, hüllt ihn aber nicht in den Sand ein. Die Quecksilberbirne des Ther-

mometers muß vollständig vom Öl umspült sein. Von 100° ab wird langsam erhitzt, und zwar soll von 120° an der Temperaturanstieg pro Minute nicht mehr als 3—5° betragen. Bis zur Erwärmung auf 145° wird von 5 zu 5° auf Entflammbarkeit geprüft, indem man das Zündrohr mittels des Bolzens *k* und des Handgriffs *o* aus der Einklinkung des Schlitzes *i* nach vorn in die horizontale Lage dreht und es im Schlitze langsam und gleichmäßig einmal hin und her bewegt, nachdem die Zündflamme auf 10 mm Länge eingestellt ist. Die Flamme soll sich jedesmal etwa 4 Sekunden lang über dem Öl befinden.

Diese Vorrichtung ist aber nur für die Bestimmung des Flammpunktes von Eisenbahnwagenachsenölen, die in der Regel zwischen 150 und 160° entflammen, zu benutzen, da es für höher entflammbare Öle zu schwierig ist, wenn der Tiegel nicht ganz in das Sandbad gebettet wird, den erforderlichen Temperaturanstieg von 3—5° pro Minute zu erzielen.

β) Bestimmung des Flammpunktes von Maschinen- und Zylinderölen. Bei der früher allgemein üblichen Methode nach Brenken wurde das Öl in einen Porzellantiegel von 4×4 cm Größe 3 cm hoch eingefüllt, der Tiegel bis zur Höhe des Ölniveaus in eine flache Sandbadschale gesetzt und bei richtigem Temperaturanstieg von Grad zu Grad ein kleines Lötrohrflämmchen wagerecht über den Tiegel mit der Hand hinweggeführt, bis deutliches Entflammen eintrat. Der Tiegel wurde so tief in das Sandbad gebettet, daß zwischen der eisernen Schale und dem Tiegelboden sich nur eine dünne Sandschicht befand.

Die Willkürlichkeiten in der Tiegellage und der Flammenführung bei der Brenkenschen Versuchsanordnung sind durch die von Marcusson angebrachten Änderungen vermieden (Fig. 123a und b).

Der Tiegel hat 10 mm unterhalb des Randes einen ringförmigen Ansatz, mittels dessen er in einen Einsatz gehängt und durch zwei kleine Riegel festgehalten wird, so daß, selbst wenn Ausbeulungen der Sandbadschale infolge der Erhitzung stattfinden, seine Entfernung von der Zündflamme doch genau fixiert ist.

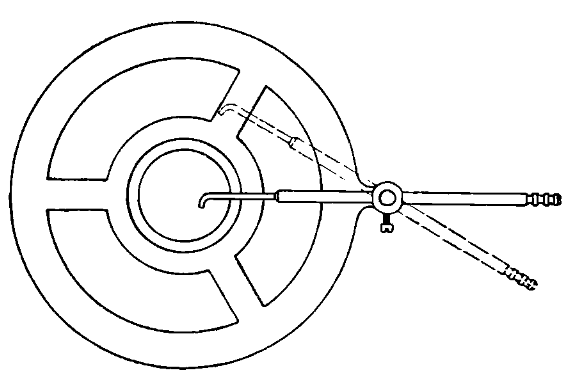


Fig. 123b.

Der Tiegel besitzt zwei Strichmarken, 10 und 15 mm vom Rande entfernt, und zwar füllt man Maschinenöle bis zur oberen Marke, Zylinderöle nur bis zur unteren Marke ein, da sie sonst infolge der stärkeren

Ausdehnung bei dem notwendigen höheren Erhitzen leicht zum Überkriechen neigen.

Nachdem das Öl bis zur entsprechenden Marke in den Tiegel eingefüllt ist, wird dieser bis zum Einsatz in Sand gebettet und die diesmal horizontal gerichtete Zündflamme von 10 mm Länge in derselben mechanischen Weise, wie unter *a*) beschrieben, von Grad zu Grad einmal über das Öl hin und her geführt. Der Temperaturanstieg soll auch hier 2—5° pro Minute betragen.

Unterschiede zwischen den im Pensky-Martensschen Apparat und im offenen Tiegel bestimmten Flammpunkten.

Da die aus den Mineralölen entwickelten Dämpfe bei der Prüfung im offenen Tiegel durch die Luftströmungen von der Oberfläche des Öles ungleichmäßig und mehr fortgeführt werden als in dem nur vorübergehend wenig geöffneten Pensky - Martensschen Prober, so fallen die im ersteren gefundenen Flammpunkte durchweg höher aus als im Penskyschen Apparat. Bei normal zusammengesetzten Mineralschmierölen schwanken die Differenzen je nach der Höhe des Entflammungspunktes zwischen 5 und 40°. Bei solchen Ölen aber, welche geringe Mengen leicht flüchtiger und im geschlossenen Gefäß sehr früh entzündlicher, z. B. benzin- bis petroleumartiger Öle enthalten, finden sich weit höhere, unter Umständen 140° und darüber betragende Differenzen. So wird beispielsweise der fp einzelner im Penskyschen Apparat bei 180°, im offenen Tiegel nahe bei 200° entflammender Mineralöle durch Zusatz von 0,5 Proz. Benzin, welches die Zähigkeit um 8 Proz. verringert, im Pensky-Apparat auf unter 80° herabgedrückt, während im offenen Tiegel gar keine Veränderung bemerkbar ist. Andere niedriger entflammbare Öle (zwischen 160 und 180° im offenen Tiegel) zeigen auch im offenen Tiegel nach Zusatz von 0,5 Proz. Benzin starke Herabsetzung des fp. Nach Angaben von F. Schwarz drückt bereits ein Zusatz von $^1/_{10}$ Proz. Benzin zu einem fettfreien Dampfzylinderöl den Flammpunkt im Pensky - Apparat um 100° herab, ein Zusatz von $^1/_{30}$ Proz. um etwa 70° und von $^1/_{60}$ Proz. noch um etwa 20°. Angaben über den Flammpunkt von Schmierölen können also nur dann verglichen werden, wenn der benutzte Apparat genannt ist.

c) **Die Brennpunktsbestimmung** erfolgt zweckmäßig im Anschluß an die Ermittelung des Flammpunkts im offenen Tiegel. Die Temperatur wird stetig um 2—5° pro Min. bis zu dem Punkt gesteigert, wo das Öl auch nach Entfernen der Zündflamme andauernd weiter brennt. Die horizontal geführte Zündflamme darf nur 1—2 Sek. bei der Prüfung dem Öl genähert werden und dieses nicht berühren, da durch Überhitzung des Öles zu niedrige Zahlen erhalten werden.

d) **Destillationsprobe und Siedepunktsbestimmung** kommen bei Mineralschmierölen nur vereinzelt, z. B. zum Nachweis von Petroleumdestillaten, bei Untersuchungen über die Zolltarifierung, in Betracht. Beginnt das Produkt unter 150° zu sieden, so ist Leuchtpetroleum

zugegen. Die Menge des letzteren läßt sich nur annähernd durch Abdestillieren bis 300° bestimmen.

Über zolltechnische Untersuchung und Tarifierung von Schmierölen, Rohölen usw. auf Grund der Destillationsprobe s. S. 480—482.

VII. Optische Prüfungen.

a) Optische Drehung. Die Drehung der Polarisationsebene wird zur Auffindung bzw. Bestätigung einer schon anderweitig festgestellten Verfälschung durch Harzöl, zum Nachweis der Identität verschiedener Proben, zur Unterscheidung von unverseifbaren Ölen aus Wollfettoleïn, die optisch aktiv sind ($[\alpha]_D$ + 18 bis + 28°) und Mineralölen festgestellt. Für diese Prüfung kann z. B. ein Laurentscher Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch, Berlin, benutzt werden. Wegen der Schwierigkeit der Beobachtung der Farbengleichheit der immerhin noch etwas dunkel erscheinenden Mineralöle ist die Benutzung eines Landoltschen Polarisationsapparates mit dreifach geteiltem Gesichtsfeld für diese Untersuchungen vorzuziehen. (Siehe Kapitel „Zucker“ Bd. IV.)

Mineralöle zeigen Drehungen von 0 bis 1,2°, vereinzelt bis + 2,2; die Drehung ist im allgemeinen um so höher, je höher der Siedepunkt liegt; Harzöle von + 30 bis 44° (nach Demski-Morawski bis 50°).

Von fetten Ölen haben nur Sesamöl und Rizinusöl stärkere Drehung, nämlich ersteres + 3,1 bis 9°, letzteres + 40,7 bis 43°.

Über die Beziehung der optischen Aktivität der Roherdöle zu ihrer Entstehung siehe Holde, Mineralöle, S. 7 ff.

Von stark gefärbten Ölen, deren breitere Schichten von dem schwachen Natriumlicht nicht hinreichend durchdrungen werden, wird der Ablenkungswinkel in einer Lösung des Öles in einem wasserhellen indifferenten Mineralöl oder Petroleumbenzin, Benzol bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Drehung des ursprünglichen Öles $[\alpha]_D$ ergibt sich nach folgenden Formeln:

$$\text{I.}\ [\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}, \qquad \text{II.}\ [\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

In diesen Formeln bedeutet α den abgelesenen Ablenkungswinkel, l die Länge der Flüssigkeitsschicht in Dezimetern, d das spez. Gew. der Lösung, p den Prozentgehalt an dem zu prüfenden Öl. Formel I benutzt man bei reinen Ölen, Formel II bei Lösungen.

b) Brechungskoeffizient. Das Brechungsvermögen wird bei der Mineralschmierölprüfung hauptsächlich zur Kennzeichnung von Harzölen in Mineralölen bestimmt. Man bedient sich hierzu des Abbeschen Refraktometers (S. 664), dessen Beschreibung als bekannt vorauszusetzen ist. Die erforderlichen Versuche sind nach der dem Instrument beigegebenen Vorschrift in wenigen Minuten auszuführen von Ölen.

Hochsiedende Harzöle haben den Brechungsexponenten 1,530 bis 1,550, Mineralschmieröle (vom fe 4,6—91) 1,4755—1,517, Olivenöle 1,469—1,470, Rüböle 1,472—1,474, Klauenfette 1,467—1,470 bei 18° C.

Chemische Prüfungen.

VIII. Säuregehalt und freies Alkali.

Da ein etwaiger Säuregehalt bei Mineralschmierölen auf harzartige Körper oder Naphthencarbonsäuren zurückzuführen ist, deren Molekulargewicht schwankend ist, so wählt man als Einheit Schwefelsäureanhydrid, d. h. die Anzahl mg SO_3, die der zur Neutralisation der freien Säure in 100 g Öl verbrauchten Menge KOH äquivalent sind. Die neueren Deutschen Verbands-Beschlüsse schlagen als Einheit Prozent Ölsäure oder Säurezahl vor. Unter „Säurezahl" versteht man die Anzahl mg KOH, die zur Neutralisation von 1 g Öl erforderlich sind. Die Beziehung der Säurezahl zu den andern gleichfalls gebrauchten Einheiten gestaltet sich folgendermaßen: 1 Proz. SO_3 = Säurezahl 14 = 7,05 Proz. Ölsäure.

In hellen, raffinierten Mineralölen findet sich in der Regel keine freie Säure oder höchstens Spuren (bis 0,03 Proz., als SO_3 berechnet) vor. In dunklen Ölen steigt der Säuregehalt bis zu 0,3 Proz., ausnahmsweise auch wohl bis 0,5 Proz., wenn Abfallöle (s. S. 552) mitverarbeitet sind. In der Regel beträgt aber der Säuregehalt der dunklen Öle auch nicht mehr als 0,15 Proz., als SO_3 berechnet.

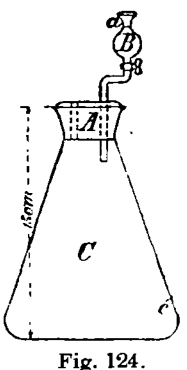


Fig. 124.

Von der Raffination herrührende freie Schwefelsäure oder freies Alkali kommen nur ganz ausnahmsweise in Schmierölen vor; sie werden durch Ausschütteln mit heißem Wasser qualitativ und quantitativ in bekannter Weise nachgewiesen (s. S. 617). Die auf einfacher Titration der ätherisch-alkoholischen Lösungen der Öle oder der alkoholischen Auszüge beruhenden quantitativen Bestimmungen der freien organischen Säure werden, je nachdem die Lösung des Öles den Farbenumschlag des Indikators zu beobachten gestattet oder nicht, nach a) oder b) ausgeführt.

a) **Bei hellfarbigen Ölen.** In den Kolben *C* (Fig. 124), der mit einem unter Zusatz von Phenolphthalein neutralisierten Gemisch von 4 Teilen Äther und 1 Teil abs. Alkohol ausgeschwenkt wurde, läßt man aus dem Tropftrichter *B*, der von der Hahnbohrung bis zur Marke *a* genau 10 ccm faßt, 10 ccm Öl einfließen und spült mit dem vorher erwähnten neutralen Alkoholäthergemisch nach, bis etwa 150 ccm Flüssigkeit sich in dem Erlenmeyerkolben befinden. Nachdem alles Öl unter Umschwenken in Lösung gegangen ist, titriert man nach Zusatz von 1 ccm 1 proz. alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit $^1/_{10}$ normal alkoholischer Natronlauge (Alkohol 96 proz.), bis die auftretende Rotfärbung bestehen bleibt. Bei irgendwie zweifelhaftem Umschlag empfiehlt es sich, eine 2 proz. alkoholische Lösung von Alkaliblau 6 b (Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. Main) als Indikator zu benutzen und so lange zu titrieren, bis die Flüssigkeit in der Durchsicht rot oder braunrot, aber nicht mehr blau oder grünlich erscheint.

Hat man häufig Öle auf Säuregehalt zu prüfen, so empfiehlt es sich, eine Bürette mit besonderer Einteilung nach Holde zu benutzen, die derartig graduiert ist, daß die Prozentgehalte an freier Säure, berechnet als Schwefelsäureanhydrid oder Säurezahl, unmittelbar abzulesen sind. Die Einteilung beruht auf folgender Rechnung:

Beträgt die zur Neutralisation der angewandten 10 ccm Öl erforderliche Menge Natronlauge x ccm bei einem Säuregehalt des Öles von 1,0 Proz. (als SO_3 ber.), so muß $\frac{10 \cdot x \cdot 0{,}004}{0{,}915} = 1$ sein, wenn 0,004 die 1 ccm $n/_{10}$ Natronlauge entsprechende Menge Schwefelsäureanhydrid ist und 0,915 als durchschnittliches spez. Gew. der Öle angenommen wird. Hiernach berechnet sich x = 22,9 ccm. Diesen Inhalt muß der 1 Proz. Säuregehalt entsprechende Raum der Bürette haben; letzterer ist nun in $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Proz. SO_3 geteilt, so daß man $^1/_{1000}$ Proz. schätzen kann. Öle, welche weniger als 0.01 Proz. Säure enthalten, werden als säurefrei bezeichnet.

Bei Übertragung der in der Fettanalyse üblichen Einheit „Säurezahl" auf die Teilung der Bürette berechnet sich der Raum für die Säurezahl 14 auf 22,9 ccm, also für die Säurezahl 1 auf $\frac{22{,}9}{14} = 1{,}64$ ccm.

b) Bei dunkelfarbigen Ölen. 20 ccm Öl werden in einem mit Glasstopfen verschlossenen Meßzylinder mit 40 ccm neutralisiertem abs. Alkohol (bei dicken Ölen unter Erwärmung) gehörig durchgeschüttelt. Nach erfolgter Trennung der Flüssigkeiten wird die Hälfte der alkoholischen Schicht abgegossen, mit neutr. abs. Alkohol verdünnt und nach Zusatz von Phenolphthalein (oder bei sehr dunklen Auszügen Alkaliblau 6 b) mit $^1/_{10}$ N.-Lauge unter Benutzung oben beschriebener Bürette titriert. Beträgt der gefundene Säuregehalt über 0,03 Proz., so muß noch mehrfach nach Abgießen des in dem Zylinder verbliebenen Alkoholrestes mit 40 ccm Alkohol geschüttelt und von neuem titriert werden. Die Summe der bei sämtlichen Titrierungen gefundenen Säuregehalte entspricht der vorhandenen Säuremenge.

Man kann auch, wo $\pm$ 0,01 Proz. Fehlergrenze erlaubt ist, statt mehrere Ausschüttelungen vorzunehmen, die nachfolgenden für bestimmte Werte des Säuregehaltes der ersten Ausschüttelung empirisch ermittelten Korrekturen für die zweite und folgende Ausschüttelungen in Rechnung bringen (s. Tab. 30 auf folg. S.).

Auch für den vorliegenden Fall ist die Rechnung die gleiche wie oben, da die verbrauchten ccm Natronlauge wiederum zur Titration von 10 ccm Öl, nämlich der Hälfte der angewandten Ölmenge, benutzt werden.

c) Zur qualitativen Prüfung auf freie Mineralsäure — es kommt höchstens Schwefelsäure von der Raffination herrührend in Betracht — werden etwa 100 ccm Öl heiß mit der gleichen bis doppelten Menge destillierten Wassers ausgezogen. Der wäßrige filtrierte Extrakt wird mit einigen Tropfen Methylorange-Lösung auf Mineralsäure geprüft. Freies Alkali würde in entsprechender Weise durch Phenolphthalein

Tab. 30.

Korrekturen für Säurebestimmungen v. dunklen Mineralölen.

Proz. SO_3

1. Ausschüttelung	0,015—0,025	0,027	0,029	0,030	0,032	0,033	0,040	0,047	0,054
Korrektur . . .	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013
1. Ausschüttelung	0,062	0,069	0,073	0,077	0,081	0,085	0,089	0,091	0,093
Korrektur . . .	0,014	0,015	0,016	0,017	0,018	0,019	0,020	0,021	0,022
1. Ausschüttelung	0,095	0,097	0,099	0,102	0,105	0,108	0,112	0,115	0,121
Korrektur . . .	0,023	0,024	0,025	0,026	0,027	0,028	0,029	0,030	0,031
1. Ausschüttelung	0,127	0,133	0,139	0,145	0,147	0,149	0,151	0,153	0,155
Korrektur . . .	0,032	0,033	0,034	0,035	0,037	0,040	0,042	0,045	0,047
1. Ausschüttelung	0,157	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,169	0,171	0,173
Korrektur . . .	0,050	0,052	0,055	0,057	0,060	0,062	0,065	0,067	0,070
1. Ausschüttelung	0,175	0,177	0,179						
Korrektur . . .	0,072	0,075	0,077						

Beträgt der Säuregehalt der 1. Ausschüttelung mehr als 0,2°/₀, dann ist eine 2. und ev. 3. Ausschüttelung vorzunehmen.

nachzuweisen sein. (Einen anderen aliquoten Teil des wäßrigen Auszuges, 50—100 ccm, kann man zur Bestimmung der in Wasser löslichen festen Stoffe, wie Leim, Seife, Salz usw. benutzen, s. S. 638.)

Mineralöle, denen zum Zwecke der Verdickung Alkaliseife zugesetzt ist, geben beim Schütteln mit Wasser milchige, bleibende Emulsionen; diese zeigen infolge der Zersetzung der Seife in saures Salz und freies Alkali mit Phenolphthalein alkalische Reaktion, was bei der Prüfung auf freies Alkali zu berücksichtigen ist.

d) Säurebestimmung bei künstlich gefärbten Ölen. 1. In Mineralölen. Helle Mineralöle, z. B. Eismaschinenöle, werden bisweilen durch künstliche Farbstoffe rot gefärbt. In solchen Ölen verdeckt die künstliche Färbung den Farbenumschlag des Phenolphthaleins beim Titrieren; es sind dann die nachfolgend beschriebenen Modifikationen zu benutzen, von denen α—γ nur bei Abwesenheit von Seife im Öl anwendbar sind.

α) Ist der Farbstoff in verdünnter Salzsäure löslich, so schüttelt man eine Petrolätherlösung des Öles erschöpfend mit verdünnter Salzsäure aus, entfernt die Mineralsäure völlig durch Auswaschen mit Wasser und titriert die farbstofffreie Öllösung wie üblich.

Liegen in Säuren schwer lösliche Farbstoffe vor, so verfährt man nach Marcusson folgendermaßen:

β) Das Öl wird mit Zinn und Salzsäure, nötigenfalls unter Erwärmen, behandelt, wobei der Farbstoff zur Leukobase bzw. anderen farblosen Spaltungsprodukten reduziert wird. Das nun nicht mehr gefärbte Öl wird mit Petroläther aufgenommen und nach Wegwaschung der Mineralsäure in üblicher Weise titriert.

γ) Eine Petrolätherlösung des Öles wird mit gemessenen Mengen $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge (Alkohol 50 proz.) stark durchge-

schüttelt. Dann wird ohne vorheriges Abtrennen der Laugenschicht, bei Gegenwart von Phenolphthalein, mit Salzsäure bis zur Farblosigkeit der Laugenschicht titriert. Aus dem Verbrauch an Salzsäure kann die zum Binden der Säure im Öl erforderliche Laugenmenge berechnet werden.

In den Fällen β und γ empfiehlt es sich, falls man geringen Säuregehalt vermutet, etwa 50—100 ccm Öl anzuwenden, um die durch Einwirkung von Kohlensäure und Luftsauerstoff bedingten Fehler möglichst zu verringern.

δ) Liegen im Alkohol schwer lösliche Farbstoffe vor, so kommt man bisweilen durch ein- oder mehrmaliges Ausschütteln des Öles in der Wärme mit 80proz. Alkohol, in dem die Säuren sich lösen, und Titrieren des nicht oder sehr schwach gefärbten alkoholischen Auszuges zum Ziele.

Bei seifenhaltigen gefärbten Ölen ist, wenn die Verfahren $\alpha-\gamma$ verwendet werden, die Seife erst abzuscheiden, was in manchen Fällen durch Behandeln mit Benzin oder wasserfreiem Aceton gelingen wird; andernfalls ist nach einem der Verfahren γ und δ zu prüfen.

Mineralsäure ist in allen bezeichneten Fällen durch Versetzen des wäßrigen Auszugs mit Methylorange in üblicher Weise nachzuweisen bzw. zu titrieren, da sich die in Frage kommenden Farbstoffe in Wasser nicht lösen.

2. In Mischungen von Mineralölen und fetten Ölen. Prüfung erfolgt wie bei Mineralölen. Verfahren β ist jedoch nicht anwendbar, da durch Einwirkung konz. Salzsäure freie Fettsäure durch Zersetzung von Neutralfett gebildet werden kann.

Feste Fette können bisweilen von dem Farbstoff durch eines der bekannten Fettlösungsmittel oder durch Behandlung der Fettlösung mit verd. Salzsäure befreit werden.

In einem dunkelblauschwarzen Lederfett, das aus verschiedenen Wachsen, Terpentinöl und einem Nigrosinfarbstoff bestand, wurde z. B. die freie Säure folgendermaßen ermittelt:

5 g Fett wurden mit Benzin ausgekocht, die Lösung wurde kalt filtriert (in der Hitze war der Farbstoff merklich löslich); der Rückstand wurde noch mehrfach in gleicher Weise behandelt. Die Hauptfarbstoffmenge blieb so ungelöst; aus der noch sehr schwach gefärbten Lösung wurde der Farbstoff völlig durch mehrfaches Ausschütteln mit verd. Salzsäure ausgezogen; dann wurde die Salzsäure ausgewaschen und die Benzinlösung titriert.

e) **Unterscheidung von Naphthensäure und Fettsäure.** Um festzustellen, ob die in einem Öl ermittelte freie organische Säure als Naphthen- oder Fettsäure vorliegt, benutzt Davidsohn (Seifensiederzeitung 1909, Nr. 51/52) die Löslichkeit der Erdalkalisalze der Naphthensäuren in heißem Wasser. Die Alkaliseife wird in Wasser gelöst, mit 10proz. Magnesiumchloridlösung im Überschuß versetzt, gekocht und vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingeengt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; eine weiße Ausscheidung deutet auf Naphthensäure.

IX. Gehalt an Harz.

a) Qualitativer Nachweis. Ein Gehalt an Kolophonium verrät sich in Mineralölen durch den entsprechend erhöhten Säuregehalt. Eine Säurezahl von 14, entsprechend 1 Proz. SO_3, entspricht etwa 9 Proz. Kolophonium, welches hauptsächlich Abietinsäure (amerikanisches Harz) oder die dieser isomere Pimarsäure (französisches Harz) enthält und, je nach dem Gehalt an Nebenbestandteilen, die Säurezahl 146—170. die Jodzahl 100—125, die Verseifungszahl 167—194 besitzt.

Die geringen, sich auch in zusatzfreien Mineralölen findenden Mengen harziger Substanz (bei hellen Ölen neutral, bei dunklen Ölen sauer reagierend) geben nicht die Morawskische Reaktion (siehe unten).

Zur qualitativen Prüfung auf Harz, die bei Säurefreiheit des Öles natürlich entbehrlich wird, werden 8—10 ccm Öl heiß mit dem gleichen Volumen 70 proz. Alkohol durchgeschüttelt, die alkoholische Schicht nach dem Abkühlen abfiltriert und eingedampft. Der bei Gegenwart von Kolophonium harzartige und nicht ölige Rückstand wird kalt in 1 ccm Essigsäureanhydrid unter Verreiben gelöst und mit einem Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 versetzt. Bei Anwesenheit von Harz tritt unmittelbar nach dem Vermischen Rotviolettfärbung ein, die aber bereits nach kurzer Zeit mißfarben wird. (Morawskische Reaktion.)

b) Die Quantitative Bestimmung geschieht bei Abwesenheit von fettem Öl und Fettsäuren durch Ausziehen mit Lauge und Wägung der aus dem alkalischen Auszug mit Säure abgeschiedenen Harzsäure. Soll in einem Pech anwesendes Harz quantitativ bestimmt werden. so werden z. B. 30 g in 200 ccm Äther gelöst, nach dem Erkalten mit 200 ccm 96proz. Alkohol versetzt und von dem ausgefallenen asphaltartigen Stoffe unter Saugen abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Harzsäure nach S. 621 Nr. 3 und 4 abgeschieden und gewogen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kolophonium, Fettsäuren und fettem Öl in Mineralölen muß das Kolophonium nebst den Fettsäuren des fetten Öles aus der mit alkoholischem Kali hergestellten Seifenlösung des Gemisches abgeschieden und durch Veresterung nach Twitchell und Überführung in die Silbersalze nach Gladding von den Fettsäuren des verseifbaren Fettes getrennt werden.

Die Menge der abzuwägenden Probe wird derart bemessen, daß das Gewicht der später abzuscheidenden Harzsäuren und Fettsäuren etwa 5 g beträgt. Die Probe wird unter Zusatz von thiophenfreiem Benzol verseift, aus der Seifenlösung werden die unverseifbaren Stoffe durch Petroläther nach Spitz und Hönig ausgezogen. Die verbleibende alkalische Lösung von Harz- und Fettseifen wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden durch Äther ausgezogen; die saure Lösung neutralisiert man, dampft auf etwa 25 ccm ein, säuert

mit verdünnter Salzsäure an und äthert erschöpfend aus. Aus den gesamten ätherischen Auszügen wird das Lösungsmittel abdestilliert.

1. Veresterung. Die zurückgebliebenen Säuren löst man in 50 ccm absol. Alkohol und verestert sie durch 1—2stünd. Einleiten eines mäßig starken Stromes von trockenem Salzsäuregas bei einer + 10° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Sättigung (Kühlung durch Eiswasser!). Die Harzsäuren bleiben hierbei unverestert. Nach beendeter Reaktion läßt man das Kölbchen noch $^1/_2$ St. bei Zimmerwärme stehen, spült den Inhalt mit der fünffachen Menge Wasser in einen großen Erlenmeyerkolben und kocht etwa $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler.

2. Entfernung der Salzsäure. Die erkaltete Flüssigkeit schüttelt man im Scheidetrichter erst mit 100 ccm. dann noch einige Male mit je 50 ccm Äthyläther[1]) aus, bis keine färbenden Bestandteile mehr ausgezogen werden.

3. Auslaugen der Harzsäuren. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit etwa 50 ccm Twitchellscher Kalilauge (10 g Kali, 10 g Alkohol, 100 ccm Wasser) ausgeschüttelt. Die zwischen Äther und Kalilauge auftretende braune, in Wasser lösliche Zwischenschicht läßt man mit der Kalilauge ab. Sie enthält einen erheblichen Teil der Harzseifen, die in der Lauge schwer löslich sind. Alsdann wird die Ätherschicht zunächst mit Wasser gut gewaschen[2]), weil in diesem die Harzseifen gut löslich sind, hierauf noch zweimal mit je 10 ccm Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser ausgeschüttelt, bis letzteres farblos bleibt. Die vereinigten wäßrig-alkalischen Auszüge werden mit 50 ccm Äther behufs Entfernung mechanisch anhaftender Esteranteile geschüttelt. Die abgehobene Ätherschicht schüttelt man nochmals mit 5 ccm Kalilauge durch und vereinigt letztere mit der Hauptmenge der alkalischen Auszüge.

4. Zersetzung der Harzseifen. Die vereinigten alkalischen Auszüge säuert man an und schüttelt bis zur Erschöpfung mit je 50 ccm Äther aus. Die saure Lösung wird neutralisiert, möglichst weit eingedampft, angesäuert und wieder mit Äther ausgezogen. Die gesamten Ätherauszüge werden vereinigt, mit 20 ccm Wasser gewaschen und dann vom Lösungsmittel durch Abdestillieren befreit. Die so erhaltenen, noch durch einige oder mehr Proz. nicht veresterte Fettsäuren verunreinigten Harzsäuren werden nach Abdampfen der Ätherreste in tarierter Glasschale auf dem Wasserbad gewogen[3]) (Gewicht a).

5. Entfernung der noch unveresterten Fettsäuren durch Behandeln nach Gladding. Zur weiteren Verarbeitung werden etwa

---

[1]) In Äther sich abscheidende dunkle Oxysäuren löst man nach dem Ablassen des Äthers in wenig Alkohol und fügt die entstandene Lösung der Ätherlösung zu.

[2]) Diese Waschung muß in einigen Fällen, z. B. bei Gegenwart von Transäuren und viel Kolophonium, ziemlich häufig wiederholt werden, bis das Wasser farblos ist.

[3]) Das Überkriechen der ätherischen Harzlösung läßt sich am besten durch Einstellen der gewogenen Glasschale in eine zweite zylindrische Schale vermeiden.

0,4—0,6 g der so erhaltenen Säuren (Gewicht b) in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen, 100 ccm fassenden Meßzylinder in 20 ccm 95 proz. Alkohol gelöst. Hat man weniger Säuren erhalten, so werden die nachfolgend angegebenen Mengenverhältnisse der Alkoholäthermischung dementsprechend geändert. Bei größeren Mengen der Säuren löst man das gesamte erhaltene Produkt in soviel 95 proz. Alkohol, daß 20 ccm der Lösung, die dann zur weiteren Untersuchung mittels Pipette entnommen werden, etwa 0,5 g Säure enthalten.

Die so hergestellte Lösung wird in einem 100 ccm fassenden Meßzylinder mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung (bei sehr dunklen Lösungen nimmt man zwei bis drei Tropfen Alkaliblau 6 b) und soviel Tropfen einer konz. wäßrigen Natronlauge (1 Tl. NaOH, 2 Tl. H_2O) unter lebhaftem Bewegen der Flüssigkeit versetzt, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Den lose verschlossenen Zylinder erwärmt man kurze Zeit im Wasserbade. Hierauf läßt man abkühlen, bringt mit Äther auf 100 ccm, schüttelt durch, fügt 1 g gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt 15—20 Minuten behufs Überführung der Säuren in die Silbersalze. Hat sich der aus fettsaurem Silberoxyd bestehende Niederschlag gut abgesetzt (nötigenfalls über Nacht stehen lassen!), so zieht man mit einer Pipette etwa 70 ccm der Flüssigkeit in einen zweiten 100-ccm-Zylinder ab, wenn nötig, unter Zuhilfenahme eines Faltenfilters. Diesen Teil schüttelt man mit 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure, 2 Tl. Wasser) gut durch, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt die wäßrige Flüssigkeit noch zweimal mit je 20 ccm Äther aus.

Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit etwa 20 ccm Wasser zur Entfernung der Salzsäure durchgeschüttelt, vom Wasser getrennt, in ein Kölbchen filtriert und von der Hauptmenge des Äthers durch Destillation befreit. Der Rückstand, etwa 10 ccm, wird in ein gewogenes Schälchen gespült und eingedampft, endlich durch kurzes Erhitzen auf 110—115°, bis er eben klarflüssig geworden, von Feuchtigkeit und anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Das Gewicht c des Rückstandes rechnet man auf die gesamte zum Gladdingschen Prozeß verwendete Säuremenge b um, d. h. es sind bei Verwendung von 70 ccm Alkoholätherlösung für vorstehende Versuche in 100 ccm

$$d = \frac{c\,100}{70} \text{ g Harzsäuren}$$

vorhanden gewesen. Der so gefundene Wert d ergibt den Gehalt an Harzsäuren in den nach Twitchell erhaltenen Säuremengen sowie in der ursprünglich angewandten Probemenge entweder unmittelbar oder durch einfache Umrechnung.

Aus d ergibt sich die Prozentmenge e an Harzsäuren in der ursprünglich angewandten Substanz, wie folgt:

$$e = \frac{d\,100}{a}.$$

Von der erhaltenen Menge Harzsäure e, die immer noch geringe Menge Fettsäure enthält, ist als mittlere Korrektur 0,4 Proz. in Abzug zu bringen.

6. Der unverseifbare Anteil des Kolophoniums wird, wenn die wie vorstehend ermittelte Harzmenge unter 20 Proz. beträgt, durch die Korrektur + 8 Proz., auf die gefundenen Harzmengen bezogen, berücksichtigt.

Sind also nach Vorstehendem e — 0,4 Proz. Harzsäuren gefunden, so berechnet sich der mittlere Harzgehalt f nach folgender Gleichung:

$$f = \frac{100\,(e - 0{,}4)}{92}.$$

Bei Gegenwart von über 20 Proz. Harz empfiehlt es sich, die unverseifbaren Stoffe direkt zu bestimmen; hierzu wird die nach S. 620 erhaltene ätherische Lösung der Ester nach völliger Beseitigung der Harzsäuren mit 25 ccm normaler alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seifenlösung wird mit 150 ccm Wasser versetzt und mit je 150 ccm Äther zweimal ausgezogen. Die Hauptmenge des Äthers wird abdestilliert, der Rest bei Zimmerwärme (bei höherer Temperatur gehen flüchtige Stoffe fort) abgedunstet. Der hinterbleibende ölige Rückstand enthält nur noch geringe Mengen saurer Seife. Diese wird durch Behandeln mit wenig alkoholischem Kali, langsames Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen mit Petroläther entfernt. Das Gewicht des so gereinigten unverseifbaren Rückstandes wird auf 100 Tl. der angewandten Substanzmenge berechnet und zu der gefundenen Menge der Harzsäuren e — 0,4 hinzugezählt.

X. Verharzungsvermögen in dünner Schicht.

Helle Mineralschmieröle verflüchtigen sich in dünner Schicht bei 100° fast sämtlich schon in 35 Stunden bis auf Spuren.

Dunkle Öle, welche erhebliche Mengen Residuen enthalten, zeigen nach sehr langem Stehen bei Zimmerwärme sehr geringe Verharzung; bei höheren Wärmegraden (50—100°) findet merkliche Verdickung, bei sehr pechreichen Ölen sogar völlige Verharzung statt, indem die flüssigen Kohlenwasserstoffe sich zum größeren Teil verflüchtigen, zum geringeren Teil oxydieren, wodurch die vorhandenen Pech- und Asphaltstoffe im Rückstand angereichert werden.

Zur Ausführung der Verharzungsprobe, welche allerdings im allgemeinen bei Mineralölen entbehrt werden kann, breitet man 1 Tropfen Öl auf einer Glasplatte (5 × 10 cm) aus, erhitzt Maschinenöle und Wagenachsenöle bis etwa 50°, Dampfzylinderöle bis etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal, nach dem Erkalten die Konsistenz der Ölschicht.

XI. Kißlingsche Verharzungskonstanten.

Während bei der früher üblichen Schmierung von Lagern stets neu auftropfendes Öl das verbrauchte bzw. abgetropfte Öl ersetzte, gelangt bei der neueren Ringschmierung und bei der Turbinenschmierung auf lange Zeit immer wieder das nämliche Öl auf die Lager, so daß jetzt viel höhere Anforderungen an die Unveränderlichkeit der Öle während des Schmierungsvorganges, insbesondere bei den Dampfturbinen, wo das Öl lange auf höhere Temperaturen erhitzt wird, zu stellen sind. Da nun die bisher bekannten Prüfungsverfahren über die Veränderlichkeit der Öle nichts aussagen, hat Kißling (Laboratoriumsbuch S. 43) vier neue Konstanten vorgeschlagen, die über die Veränderlichkeit Aufschluß geben sollen. Es sind dies die Teer- und Kokzahl sowie Verteerungs- und Verkokungszahl. Unter „Teerzahl“ versteht man die beim Erwärmen des Öles mit alkoholischer Natronlauge in diese übergehenden und nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung durch Benzol herauslösbaren Stoffe. Die „Kokzahl“ ist die Menge der nach Entfernung der teerartigen Bestandteile des Öles in Petroläther unlöslichen kokartigen Stoffe. Wird dann das Öl längere Zeit erhitzt und die teer- bzw. kokartigen Stoffe abermals bestimmt, so bildet ihre Menge die sog. „Verteerungs- bzw. Verkokungszahl“.

1. Teerzahl. 50 g des zu untersuchenden Schmieröles erwärmt man mit 50 ccm alkoholischer Natronlösung (50 g Alkohol und 50 g einer 7,5 Proz. Natriumhydrat enthaltenden wäßrigen Lösung) in einer mit Steigrohr versehenen Flasche auf etwa 80°, setzt einen Stopfen auf und schüttelt 5 Min. lang das Gemenge andauernd und kräftig durch. Man bringt dann das Gemisch noch warm in einen Scheidetrichter, läßt es sich in der Wärme scheiden und filtriert nach dem Erkalten einen möglichst großen Teil der nunmehr die teerartigen Bestandteile des Mineralschmieröles enthaltenden Natronlösung ab. Die so gewonnene klare Lösung wird im Scheidetrichter mit Salzsäure angesäuert und durch Ausschütteln mit Benzol ihres Gehaltes an teerartigen Stoffen beraubt, wobei eine zweimalige Ausschüttelung mit je 50 ccm Benzol sich als genügend erwiesen hat. Die Benzollösung wird eingeengt und der Rest in gewogener Schale zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Gewicht ergibt, auf 100 g Öl umgerechnet, die Teerzahl.

2. Kokzahl. Sind in dem Mineralschmieröl außer den benzollöslichen teerartigen Stoffen auch kokartige enthalten, so wird das nach 1 durch Ausschütteln mit Natronlauge vom Teer befreite Öl unter Nachspülen der Versuchsflasche, des Scheidetrichters und Filters mit 500 ccm Petroläther behandelt, von dem zwischen 30 und 80° nicht weniger als 90 Proz. überdestillieren. Man läßt über Nacht stehen und filtriert dann die abgeschiedenen kokartigen Bestandteile durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter ab; zur Entfernung von anhaftendem Öl wird mit Petroläther, zur Entfernung des im Kok und Filter vorhandenen Natrons mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen. Das

Filter wird dann bei 105° getrocknet und gewogen: die Gewichtsdifferenz ergibt die Menge der kokartigen Stoffe.

3. Zur Ermittelung der Verteerungs- und Verkokungszahl wird das Öl 50 Stunden lang einer Temperatur von 150° ausgesetzt und dann die Menge der teer- und kokartigen Stoffe abermals in der unter 1 und 2 angegebenen Weise festgestellt.

Bei Maschinenölen verschiedener Provenienz erhielt Kißling folgende Werte:

pennsylvanische Öle: Verteerungs- + Verkokungszahl 0.2—0.5
russische Öle: „ + „ 1,2
Texasöle: „ + „ 2.2—2.8.

Je höher bei einem Schmieröl diese Konstanten ausfallen. um so veränderlicher ist das Öl im Betrieb.

XII. Formolitreaktion (Nastjukoffsche Probe).

(Literatur: Petrol. 4, 1336, 1397; 1909.)

Zur Abscheidung der ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe aus einem Mineralöl benutzt Nastjukoff Formaldehyd bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure; bei dieser Behandlungsweise entsteht ein fester gelber Körper, für den der Namen „Formolit“ vorgeschlagen ist. Unter „Formolitzahl“ versteht man die Mengen lufttrockener Formolite in Grammen aus 100 ccm Öl.

Die Ausführung der Prüfung geschieht in der Weise, daß man 30 ccm des zu untersuchenden Öles mit derselben Menge konz. Schwefelsäure versetzt und dann, ohne vorher zu schütteln, 15 ccm einer 40 proz. Formalinlösung unter Kühlung hinzufügt. Nach dem Abkühlen wird das breiige Kondensat in Wasser gegossen, mit Ammoniak neutralisiert, auf einem Büchnertrichter abgesaugt und zuerst mit Benzin oder Äther, dann mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Luftschrank bei 110—115° ist der Körper hellgelb bis dunkelbraun gefärbt, amorph und nach Nastjukoff in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; Herr ermittelte jedoch eine deutliche Löslichkeit in viel heißem Chloroform (1 : 100).

Bei der Untersuchung von Rohölen schlägt Herr vor. die Formolitreaktion direkt mit den Rohölen vorzunehmen und nicht erst nach vorheriger Behandlung mit konz. Schwefelsäure. wie dies von Nastjukoff ausgeführt wurde. So erhielt Herr folgende Werte:

Tab. 31.

Rohöl von	Formolitzahl
Binagdy	63,3
Bibi-Eibat	28.3
Balachany	21.3

Diese Zahlen entsprechen auch dem chemischen Verhalten der drei Öle, da Balachanyöl das naphthenreichste ist und Naphthene die Reaktion

nicht eingehen. Auch für die praktische Verarbeitung der Rohnaphtha vermag die Formolitreaktion wertvollen Aufschluß zu geben.

Die Formolitzahlen verschiedener amerikanischer und russischer Schmierölderivate, wie Zylinder-, Maschinen-, Spindel- und Vaselinöle, gibt Nastjukoff (loc. cit.) an, wonach alle diese Öle im wesentlichen aus ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen bestehen. So zeigten amerikanische Zylinderöle die Formolitzahlen 92—97, russische Zylinderöle 58—87, Vaselinöle 7,8 und 22.

Neuerdings hat Herr (Chem.-Ztg. **34**, 893; 1910) gezeigt, daß die Verwendung von Methylal $CH_2 < {OCH_3 \atop OCH_3}$ statt Formaldehyd vorteilhaft ist, weil Methylal gleichzeitig als Lösungs- und Kondensationsmittel für das Öl dient und außerdem, wie seine Versuche an künstlichen Mischungen von Benzin und kleinen Benzolmengen zeigen, ein Benzolkohlenwasserstoffe schärfer anzeigendes Kondensationsmittel als Formaldehyd ist.

XIII. Angriffsvermögen auf Lagermetalle.

a) Maschinen- und Wagenöle. Das Angriffsvermögen säurefreier Mineralöle auf Lagermetalle ist bei den in Frage kommenden Temperaturen im allgemeinen verschwindend gering. Kommen nähere Prüfungen dieser Eigenschaft in Frage, z. B. bei vergleichenden Prüfungen mit säurehaltigen Ölen, so werden gewogene, blank geschmirgelte Platten der Metalle, 30×30×3 mm, möglichst lange mit dem zu prüfenden Öl in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt, bei 50° im Luftbade erhitzt. Von Zeit zu Zeit werden die äußere Veränderung der Platten und die Gewichtsveränderung nach vorangegangener Reinigung mit Fließpapier und Äther ermittelt.

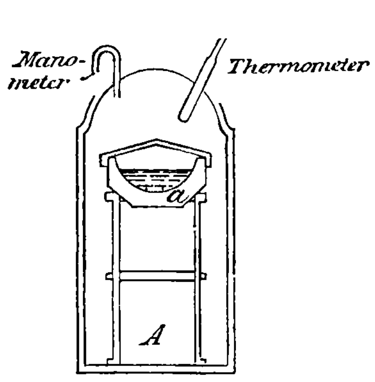


Fig. 125.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wie z. B. bei Turbinenölen, diese längere Zeit bei höheren Temperaturen der Einwirkung der Luft ausgesetzt, Säure bilden und dann das mit ihnen in Berührung kommende Metall allmählich angreifen.

b) Dampfzylinderöle. Bei Gegenwart von gespanntem Dampf greifen die Schmieröle die in Frage kommenden Metalle nur merklich an, wenn in ihnen erhebliche Mengen fettes Öl zugegen sind, welches durch den gespannten Dampf allmählich ganz in freie Fettsäuren und Glycerin zersetzt werden. Die Prüfung des Angriffsvermögens wird bei fetthaltigen Dampfzylinderölen wie folgt ausgeführt:

25—30 g Öl werden in einer auf einem kupfernen Dreifuß ruhenden und lose mit einem Kupferblech bedeckten Achatschale *a* (Fig. 125) mit einer quadratischen (3×30×30 mm) blank geschmirgelten Gußeisenplatte, welche vorher gewogen wurde, in einem Autoklaven *A* je sechs Stunden lang der Einwirkung des hochgespannten Dampfes ausgesetzt. Der Autoklav (Fig. 125), bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt, wird nach gehörigem Verschluß anfänglich durch einen Dreibrenner, später mit Einbrenner erhitzt. Das Manometer *c* mit selbsttätiger Regulierung des Druckes hält die Dampfspannung auf der durch die Anfangseinstellung

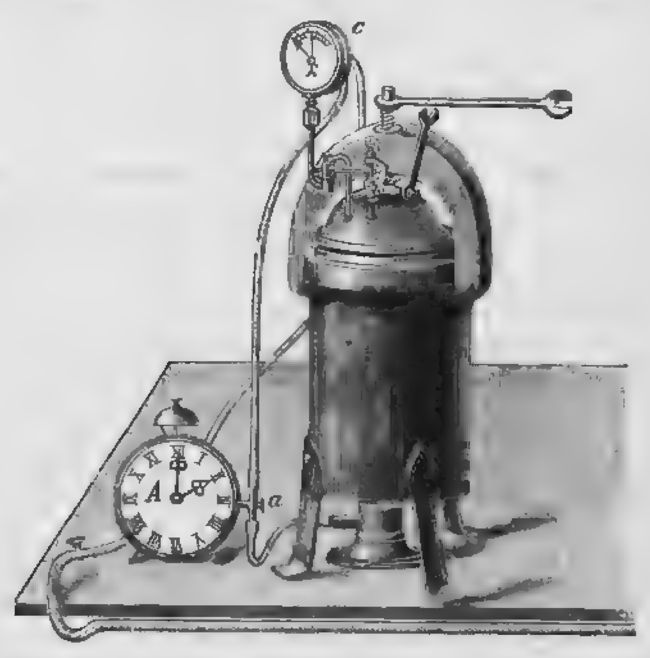


Fig. 126.

des Zeigers gegebenen Höhe (z. B. 10 Atm.). Die in die Gaszuführung eingeschaltete Weckeruhr *A* mit selbsttätiger Hahnschließung unterbricht zu einer bestimmten Zeit, z. B. nach 6stündiger Einwirkung des Dampfes, durch Abschließung von Gashahn *a* die weitere Erhitzung (s. Fig. 126). Nach Abkühlung des Autoklaven wird die Platte mit Fließpapier und Äther gereinigt und gewogen. Die Gewichtsabnahme gibt das Maß für die Zerstörung der Platte. In dem zurückgebliebenen Öl kann nach Bedarf die Menge der entstandenen freien Fettsäuren, insoweit dieselbe nicht an das Metall gebunden als Eisenseife vorhanden ist, bestimmt werden. Die Zeitdauer der Versuche erstreckt sich auf 4- bis 6- oder, wenn bis dahin kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat, auf 10-stündige Erhitzung.

XIV. Gehalt an Wasser.

a) Qualitative Prüfung. Die Gegenwart von Wasser verrät sich in hellfarbigen Ölen in der Regel durch Trübung, wenn die Probe vorher durchgeschüttelt worden war. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade verschwindet die Trübung und kehrt nach dem Erkalten nicht wieder, zum Unterschied von der durch feste Paraffinteilchen bewirkten Trübung. Zur näheren Prüfung werden etwa 3—4 ccm des Öles im Reagenzglas, dessen Wände vollständig mit dem Öl benetzt sind, mittels eines kleinen Bades von Paraffinum liquidum unter Umrühren mit dem Thermometer bis 160° (bei Dampfzylinderölen bis 180°) erhitzt. Wasserhaltige Öle zeigen hierbei in der Regel Emulsionsbildung an den benetzten Wandungen des Reagenzglases sowie Schäumen und Stoßen. Nur bei Gegenwart von Spuren Wasser bleibt die eine oder die andere Erscheinung aus.

Bei sehr hellen Ölen, z. B. auch Benzin, Petroleum usw., kann die Prüfung auf Wasser durch Schütteln mit entwässertem Kupfersulfat vorgenommen werden; eintretende Blaufärbung des Pulvers deutet auf Gegenwart von Wasser.

b) Quantitative Bestimmung. In einer 6—10 cm weiten Glasschale werden 10—12 g des durchgeschüttelten Öles (von wasserreichen Ölen 3—5 g, gehörig gemischt mit 10—15 g des durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtrieren entwässerten Öles) so lange auf stark kochendem Wasserbade erhitzt, bis beim Rühren mit Glasstab der Schaum an der Oberfläche verschwunden ist. Die vorher emporsteigenden Wasserdampfbläschen werden mit dem Stabende an den Wandungen der Schale zerdrückt. Gleichzeitig mit dem ursprünglichen Öl wird eine in etwa gleicher Menge abgewogene, entwässerte Probe des Öles bis zum Verschwinden des Schaumes in der ersten Probe erhitzt. Aus der nach dem Erkalten der Schalen festgestellten Gewichtsabnahme des ursprünglichen Öles, abzüglich der Gewichtsabnahme der gleichen Menge des entwässerten Öles, ergibt sich der Prozentgehalt an Wasser im ursprünglichen Öl. Bei den schwer verdampfbaren Mineraldampfzylinderölen kann von der Vornahme des blinden Versuchs Abstand genommen werden. Für die Bestimmung des Wassergehaltes wasserreicher Öle eignet sich besonders das unter Rohöl S. 476 angegebene Verfahren von Marcusson.

XV. Gehalt an Asche.

Die Bestimmung des Aschengehaltes erübrigt sich, wenn das Öl in Benzin und Benzol völlig löslich ist, und der wäßrige und salzsaure Auszug des Öles keinen merklichen Rückstand beim Eindunsten hinterlassen. Gut raffinierte Maschinenöle dürfen höchstens 0,01 Proz., Zylinderöle 0,1 Proz. Asche enthalten. Letztere darf aber keine Alkalien in merklicher Menge aufweisen. 20—30 g Öl werden in einer Platinschale so lange vorsichtig mit der kleinen Flamme eines Bunsenbrenners eingedampft,

bis der Rückstand fest ist; dieser wird verascht und der Aschenrückstand gewogen. Ist die zurückbleibende Kohle durch bloße Erhitzung zu schwer verbrennlich, so unterstützt man die Verbrennung durch Überleiten von Sauerstoff.

Beachtenswert ist ein Verfahren der Veraschung von Hviid und Severin (Petroleum **1910**, Nr. 23), welche das Öl in einem Porzellantiegel der Königl. Porzellanmanufaktur Katalog-Nr. 0,3620. in dem sich in mittlerer Höhe ein Nickeldrahtnetz zur Trennung des Öles von den Dämpfen befindet, vorsichtig erhitzen und über dem Tiegel einen Glastrichter zum Auffangen etwa fortfliegender Aschenteile befestigt halten. Das Öl wird langsam erhitzt und angezündet. bis es verkohlt ist, und dann verascht.

XVI. Gehalt an Seife.

Manchen Mineralölen wird zum Zwecke der Verdickung oder zur Erzielung von Emulgierbarkeit Alkaliseife oder Erdalkaliseife in geringen Prozentsätzen beigegeben.

a) **Qualitativer Nachweis.** Ein Gehalt an Alkaliseife macht sich beim Schütteln des Öles mit Wasser durch Bildung weißer, schleimiger Emulsionen bemerkbar. Von den durch anderweitige Ursachen veranlaßten weißen Trübungen, welche z. B. beim Schütteln schleimhaltiger Öle mit Wasser in letzterem entstehen können. unterscheiden sich jene feinen Emulsionen dadurch. daß sie infolge von Hydrolyse der Seife alkoholische Phenolphthaleinlösung schwach röten und beim Behandeln mit Mineralsäure infolge Zersetzung der Seifen sofort zerstört werden. In der salzsauren Lösung kann man obendrein die Gegenwart von Kalium bzw. Natrium nachweisen. Ist Ammoniakseife zugegen gewesen, so verrät sich diese im ursprünglichen Öl durch ihre spontan eintretende Zersetzlichkeit in Ammoniak und Fettsäure und durch den damit verbundenen Geruch nach Ammoniak (s. a. S. 656). Kalk-, Tonerdeseife usw. lassen sich durch qualitative Prüfung des salzsauren Auszuges des Öles auf Kalk und Tonerde nachweisen.

b) **Quantitativer Nachweis.** Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß beim Schütteln einer gewogenen Ölmenge mit einem kleinen Überschuß an Mineralsäure die im Öl vorhandene Seife in eine äquivalente Menge Fettsäure zersetzt wird und nach Auswaschen der Mineralsäure mit Wasser der ursprüngliche Säuregehalt des Öles sich um einen der zersetzten Seifenmenge entsprechenden Betrag erhöht. Ermittelt man alsdann in der salzsauren Lösung qualitativ die Art der Seifenbasis und das Molekulargewicht der Säuren. welche aus der mit Lauge titrierten Lösung der freien und ursprünglich gebundenen Fettsäuren abgeschieden wurden. so sind die Grundlagen für die Berechnung des Gehaltes an Seife aus der Zunahme an Fettsäure nach S. 652 gegeben.

Zur Ausführung vorstehender Methode werden 10 ccm Öl mit 100 ccm Äther in einen Scheidetrichter gespült und die ätherische Lösung

mit einem Überschuß verdünnter Salzsäure stark geschüttelt. Hierauf läßt man die salzsaure untere Schicht ab und wäscht wiederholt mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gegenüber Methylorange in der unteren Flüssigkeitsschicht. Zur Vermeidung etwaiger Emulsionen vergrößert man entweder den Ätherzusatz oder setzt eine konzentrierte Glaubersalzlösung zu der Flüssigkeit im Scheidetrichter. Auch durch langsames Zufließenlassen von wenig Alkohol unter Vermeidung von Schütteln kann die klare Trennung der Flüssigkeiten beschleunigt werden. Endlich kann man auch dem Auftreten von Emulsionen durch Benutzung von heißem Petroleumbenzin statt Äther und Waschen der Benzinlösung mit heißem Wasser begegnen. Nach völligem Auswaschen der ätherischen Lösung wird bei hellen Ölen in der ätherischen Schicht unter Zusatz von etwas Alkohol in üblicher Weise (s. S. 616) der Säuregehalt direkt bestimmt. Bei dunklen Ölen wird entweder unter Zusatz von Alkaliblau direkt titriert oder die ätherische Fettlösung in einen Erlenmeyerkolben gespült und in diesem durch Destillation von Äther befreit. Der Rückstand wird mit 20 ccm heißen Alkohols in einen Zylinder gebracht und nach erfolgter Trennung der öligen und alkoholischen Schicht in letzterer der Gehalt an freier Säure bestimmt. In beiden Fällen, d. h. sowohl bei hellen als bei dunklen Ölen, kann man bei Benutzung der in Prozente SO_3 geteilten Bürette und vorstehender Versuchsausführung direkt den Gesamt-Prozentgehalt an freier Fettsäure, bestehend aus der im ursprünglichen Öl enthaltenen Fettsäure und der durch Zersetzung von vorhandener Seife abgeschiedenen Fettsäure ablesen.

XVII. Gehalt an fettem Öl.

a) Qualitativ. Zum qualitativen Nachweis von fetten Ölen in flüssigen bzw. leicht schmelzbaren Schmierölen dient die Beobachtung der Seifenbildung beim Erhitzen der Öle mit Natrium bzw. Natriumhydrat. Es empfiehlt sich, je eine Probe Öl von 3—4 ccm im Reagenzglas mit einem Stückchen Natrium bzw. Natriumhydroxyd eine Viertelstunde im Paraffinbad (helle Öle auf etwa 230°, dunkle Öle und Zylinderöle auf etwa 250°) zu erhitzen; man läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen und beobachtet das Fließvermögen und etwa gebildeten Seifenschaum.

Enthält ein helles, flüssiges Mineralöl wenigstens ½ Proz., ein dunkles, flüssiges Mineralöl wenigstens 2 Proz. fettes Öl, so wird man nach dem Erkalten der Proben Gelatinieren oder Auftreten von Seifenschaum an der Oberfläche oder beide Erscheinungen nebeneinander beobachten. Enthält ein Zylinderöl wenigstens 1 Proz. fettes Öl, so wird man an der Oberfläche der mit Natrium bzw. mit Natriumhydroxyd erhitzten Proben nach dem Erkalten flockigen, reichlich mit Blasen durchsetzten Seifenschaum beobachten.

Von dem Kontrollversuch mit Natrium kann man absehen, wenn, wie es häufig der Fall ist, die Möglichkeit, bis zu 1 bzw. 2 Proz. herab

Zusätze von fettem Öl nachzuweisen, genügt. Es ist bei der Prüfung zu berücksichtigen, daß Gelatinieren ohne Schaumbildung auch eintreten kann, wenn Harz oder Naphthensäuren zugegen sind. In einem derartigen Falle sind nach Versuchen von Schwarz und Marcusson (Mitteilungen **1909**, 17) die Säuren nach Spitz und Hönig (siehe unten) abzuscheiden und durch Jodzahl, Verseifungszahl, Benzinlöslichkeit und Schwefelgehalt näher zu charakterisieren.

b) Quantitativer Nachweis. Den Gehalt an fettem Öl bestimmt man

1. Gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig. 10 g Öl werden mit 25 ccm doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von 25 ccm Benzol durch einstündiges Erhitzen am Rückflußkühler verseift. Man setzt dann 25 ccm Wasser zu und spült mit 50proz. Alkohol quantitativ in einen Scheidetrichter über. Mit je 50 ccm leichtsiedendem Benzin schüttelt man die Seifenlösung so oft aus, bis der letzte Benzinauszug nach dem Eindampfen keinen öligen, sondern höchstens Spuren eines seifenartigen Rückstandes hinterläßt. Die vereinigten Benzinauszüge werden dreimal mit je 15 ccm 50proz. Alkohol, dem man eine Spur Alkali zugesetzt hat, ausgeschüttelt; dieser Alkohol wird nach einmaligem Ausschütteln mit Benzin zu der Seifenlösung hinzugefügt. Die Benzinlösungen werden abdestilliert und der Rückstand in gewogener Schale auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Benzingeruches eingedampft. Nach 5 Min. langem Trocknen bei 100° wird das so gewonnene Mineralöl gewogen. Die Differenz zwischen der Menge des abgeschiedenen Mineralöls und der Menge des Ausgangsmaterials ergibt den Gehalt an verseifbarem Fett.

2. Titrimetrisch. Wenn es genügt, den Fettgehalt angenähert zu bestimmen, kann dies durch Ermittelung der Verseifungszahl geschehen. Zur Bestimmung der letzteren kocht man 4—10 g des zu prüfenden Öles, je nachdem man mehr oder weniger fettes Öl vermutet, mit 25 ccm $\frac{1}{2}$-normaler alkoholischer Kalilauge, bei dickeren Ölen mit 25 ccm $^{1}/_{1}$-Normallauge unter Zusatz der gleichen Menge Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler und titriert dann den Laugenüberschuß mit $\frac{1}{2}$-Normalsalzsäure zurück. Der Titer der Lauge wird bei jedem Versuch neu bestimmt, indem man gleichzeitig 25 ccm der verwendeten Lauge $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler kocht und dann mit n/2-Salzsäure titriert. Die Verseifungszahl, den Verbrauch an mg KOH für 1 g Öl, erhält man durch Multiplikation der Anzahl ccm Salzsäure (blinder Versuch minus Verbrauch beim Zurücktitrieren) mit dem Titer der Säure, ausgedrückt in mg KOH, dividiert durch die angewendete Substanzmenge. Für die als Zusätze in Frage kommenden fetten Öle kann man 185 als mittleren Wert der Verseifungszahl, für die Mineralöle die Verseifungszahl 0 annehmen. Findet man also die Verseifungszahl 92.5, so beträgt der Gehalt an fettem Öl 50 Proz., findet man die Zahl 18,5, so sind 10 Proz. fettes Öl zugegen. Von der Verseifungszahl müssen die Anzahl mg KOH natürlich in Abzug gebracht werden, welche zur Neutralisation etwa vorhandener freier Säure im Öl dienen (Säurezahl), wenn nur die Menge des vor-

handenen Neutralfettes, nicht des gesamten fetten Öles bestimmt werden soll.

Für genauere Bestimmungen scheidet man die Fettsäuren ab und bestimmt deren Verseifungszahl. Die nach Spitz und Hönig (siehe b 1) erhaltene Seifenlösung wird zu diesem Zwecke bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches eingedampft, der Rückstand mit verd. Salzsäure zersetzt und mit Äther in einen Scheidetrichter übergespült. Die abgelassene salzsaure Schicht wird noch 2- bis 3mal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen mineralsäurefrei gewaschen; hierzu benutzt man destilliertes Wasser oder bei Emulsionsbildung konz. Natriumsulfatlösung. Die mineralsäurefreie Ätherlösung wird abdestilliert, der Rückstand in einer Glasschale völlig eingedampft und 5—10 Min. lang bei 105° getrocknet. Von den so gewonnenen Fettsäuren wird dann die Verseifungszahl in der oben angegebenen Weise durch Behandeln von etwa 2 g Substanz mit 25 ccm ½-Normallauge bestimmt. Aus der Verseifungszahl der Fettsäuren erhält man die Verseifungszahl des zugrunde liegenden fetten Öles durch Verminderung um 5 Proz., da die Fette als Glycerinester in der Regel 95 Proz. freie Fettsäuren enthalten. Der Gehalt an Fett ergibt sich aus der Verseifungszahl des ursprünglichen Öles ($V_ö$) und der Verseifungszahl des Fettes (V_F) nach der Gleichung

$$V_F : V_ö = 100 : x.$$

Liegt ein Zusatz von Wachs oder von Wollfett vor, das sich gewöhnlich bereits durch seinen Geruch und Verdickung des Mineralöles verrät, so ist die Verseifungszahl dieses Fettes (im Mittel 105) der Berechnung des Gehaltes an verseifbarem Fett zugrunde zu legen.

Da man ferner bei der oben erwähnten gewichtsanalytischen Bestimmung nach Spitz und Hönig bei Gegenwart von Wollfetten und Wachsen auch die höheren unverseifbaren Alkohole mit dem abgeschiedenen Mineralöl zusammen erhält, so ist eine Trennung des letzteren von den Alkoholen durch zweistündiges Kochen gleicher Gewichtsteile der Mischung von Mineralöl und höheren Alkoholen einerseits und Essigsäureanhydrid andererseits am Rückflußkühler erforderlich. Hierbei gehen die Alkohole als Ester in die saure Lösung und werden unter mehrfachem Auswaschen mit einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid im Scheidetrichter vom Mineralöl nach dem Abkühlen der Flüssigkeiten getrennt. Einige Prozente (3—5) der Mineralölsubstanz gehen hierbei mit in Lösung und sind entsprechend in Rechnung zu ziehen. Da ferner im Wollfett und Wachsen selbst auch wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen (10—53 Proz.) vorhanden sind, und es fraglich erscheint, ob die Verseifung des Wollfettes beim Kochen mit alkoholischem Kali ganz vollständig ist, so liefert die quantitative Bestimmung bei Gegenwart von Wollfett und Wachsen immer nur Annäherungswerte.

c) Ermittelung der Art des fetten Öles. Für diesen Zweck wird die nach Spitz und Hönig gewonnene, die Fettsäuren des verseifbaren Fettes enthaltende Seifenlauge nach völliger Erschöpfung durch Pe-

troleumbenzin bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches eingedampft, in Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit Mineralsäure unter Zusatz von Petroläther zersetzt, wobei die Fettsäuren in die petrolätherische Lösung gehen und nach Verdunstung des Petroläthers rein zu erhalten sind. Unlösliche Oxysäuren scheiden sich in der Trennungsschicht der sauren und petrolätherischen Lösung oder an der Wandung des Scheidetrichters ab; sie werden durch Abgießen oder Filtration der Lösung und spätere Auflösung in absolutem Alkohol isoliert. Die übrigen Fettsäuren werden nach genügender Trocknung auf Jodzahl, Molekulargewicht und Schmelzpunkt geprüft. Aus den Eigenschaften der Fettsäuren wird nach den unter „Fette, Öle und Wachse“ gegebenen Anleitungen auf die Natur des dem Mineralöl zugesetzten fetten Öles geschlossen.

XVIII. Gehalt an fremden unverseifbaren Ölen.

(Harzöle und Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Buchenholzteer.)

a) **Harzöle.** 1. Allgemeines. Bei der Destillation des Kolophoniums unter direkter Erhitzung erhält man neben leichtflüchtigem dünnflüssigen Harzspiritus oder Pinolin über 300° siedendes schweres Harzöl.

Rohes Harzöl enthält neben wechselnden Mengen (bis zu 30 Proz.) übergerissenen sauren Harzes Kohlenwasserstoffe, nach Bruhn und Tschirch (Chem.-Ztg. 34, 1105; 1900 und Arch. f. Pharm. 1903, 523—545) hauptsächlich hydrierte Retene.

Rohes und gereinigtes Harzöl dienen zur Herstellung von Wagenfetten, als Transformatorenöl zum Isolieren, zum Verschneiden von Schmierölen und Firnissen sowie zur Herstellung von wasserlöslichen Ölen. Da Harzöle leicht verharzen (in dünner Schicht werden sie bei 50° bereits nach 24 Stunden fest oder merklich dickflüssiger und klebrig) und auch ein größeres Verdampfungsvermögen besitzen als reine Mineralöle, gelten sie als minderwertiger Zusatz zu Schmierölen.

2. Farbenreaktionen. Beim Schütteln gleicher Vol. (etwa 5 ccm) Öl und Schwefelsäure, spez. Gew. 1,6, wird die Säure rot gefärbt. Mittels dieser Reaktion kann man bis zu 1 Proz. Harzöl meistens erkennen. In neuerer Zeit kommen indessen sehr sorgfältig raffinierte Harzöle in den Verkehr, welche die Reaktion schwach oder gar nicht geben.

Je 1 ccm Öl und Essigsäureanhydrid, kräftig durchgeschüttelt, geben auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure, spez. Gew. 1,53, zur sauren Schicht bei Gegenwart von Harzöl Violettfärbung. (Storch-Liebermannsche Reaktion.) Diese Reaktion ist schärfer als erstere, wird aber auch von Harz veranlaßt. Neben freiem Harz wird Harzöl nach 2 bis 7 sowie durch den Geruch nachgewiesen. Wird Harzöl für sich oder in Schwefelkohlenstofflösung mit einem Tropfen Zinntetrachlorid (oder -bromid) geschüttelt, so tritt Violettfärbung auf.

3. Löslichkeit in Alkohol und Aceton. Harzöl ist im doppelten Vol. absol. Alkohols zu 50—100 Proz., Mineralschmieröle sind zu

2—15 Proz., sehr leichte bis zur 35 Proz. löslich. Mit Aceton ist Harzöl in jedem Verhältnis mischbar, Mineralschmieröl gebraucht das Mehrfache seines Volumens zur Lösung.

4. Brechungsexponent, nach Abbe ermittelt, beträgt für Harzöle bei etwa 18° 1,535—1,550, bei Mineralschmierölen 1,490—1,507.

5. Optisches Drehungsvermögen. Mineralöle drehen sehr wenig, α_D beträgt höchstens + 2,2 (M. A. Rakusin, Chem.-Ztg. 28, 574; 1904), oft ist α_D fast 0, bei Harzölen dagegen + 30 bis + 50°.

6. Spez. Gewicht beträgt bei Harzölen 0,97—1,00, bei Mineralschmierölen 0,84—0,93, in der Regel 0,880—0,915 bei + 15°.

7. Jodzahl beträgt bei Harzölen 43—48, bei Mineralölen meistens unter 6, selten über 14; bei Crackdestillaten aus Mineralöl liegt sie bedeutend höher, z. B. bis gegen 70.

Liegt auf Grund der unter 2 angegebenen Farbenreaktionen begründeter Verdacht auf Harzöl in einem Schmieröl vor, so ermittelt man noch die unter 3—7 genannten Eigenschaften, nötigenfalls auch an dem in absol. Alkohol löslichen Teil des zu prüfenden Öles. Dieser Auszug muß natürlich die fraglichen Eigenschaften des Harzöles noch ausgeprägter zeigen.

8. Quantitativer Nachweis von Harzöl in Mischung mit Mineralöl. Nach Storch werden 10 g Öl (fettfreies) mit der fünffachen Menge 96proz. Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene gekühlte Lösung wird, nachdem man das im Kolben zurückgebliebene Mineralöl mit wenig 96proz. Alkohol gewaschen hat, in einen tarierten Erlenmeyerkolben gebracht und dort vom Alkohol durch Erhitzen im Wasserbad befreit. Der Rückstand (A) wird gewogen und dann mit der zehnfachen Menge Alkohol behandelt. Das in Lösung gehende Harzöl wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewogen (B). Das in B noch gelöste Mineralöl berechnet sich, wie folgt: Sind zum Lösen der 10 g Substanz a, zum Lösen von A im ganzen b g Alkohol verbraucht, so lösen a — b g Alkohol A — B g Mineralöl, also lösen b g Alkohol $\frac{A - B}{a - b} \cdot b$ g Mineralöl; diese Menge ist von dem Gewicht B abzuziehen, um die richtige Menge Harzöl zu erhalten.

9. Qualitativer Nachweis von schwerem Mineralöl in Mischung mit Harzöl. Ein einfacher Nachweis von Mineralöl in Harzöl nach Valenta besteht darin, daß man 2 ccm Öl mit 20—22 ccm eines Gemisches von 10 Tl. Alkohol (91 Gew.-Proz.) und 1 Tl. Chloroform kräftig schüttelt. Tritt eine Trübung durch Öltröpfchen oder eine sich abscheidende Ölschicht auf, so ist Mineralöl zugegen. Da Mineralöl keine irgendwie ausgeprägten Reaktionen hat und die in gewöhnlicher Weise ermittelten Löslichkeitsverhältnisse kleinere Mengen Mineralöl (unter 15 Proz.) nicht scharf erkennen lassen, so muß man sich zur sicheren Erkennung kleiner Mineralölmengen des nachfolgenden Verfahrens von Holde bedienen, welches sich auf die verschiedene Löslichkeit von Harzöl und Mineralöl in Alkohol und auf die verschiedenen Brechungskoeffizienten beider Öle gründet.

10 ccm Öl werden in 90 ccm 96 gew.-proz. Alkohol im Schüttelzylinder bei Zimmerwärme gelöst. Die Auflösung muß in einzelnen Fällen durch kräftiges Schütteln unterstützt werden. Das Verbleiben ungelöster Spuren ist für den weiteren Gang der Prüfung ohne Bedeutung (Fall 1).

Bleiben beträchtliche Mengen Öl ungelöst (Fall 2), so ist ohne weiteres der Verdacht auf Gegenwart größerer Mengen Mineralöl gegeben. Gewißheit hierüber verschafft man sich nach genügendem Absetzenlassen der Mischung (über Nacht) durch Untersuchung des abgesetzten und mit wenig 96 proz. Alkohol abgespülten Öles auf Brechungskoeffizient. Bei Gegenwart von Mineralöl beträgt dieser weniger als 1,5330 bei etwa 18°. Man kann aber hier in Zweifelsfällen das ausgeschiedene Öl wie nach Fall 1 weiter behandeln und prüfen.

Im Fall 1 wird die alkoholische Lösung mit kleinen Mengen Wasser, bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung, versetzt. Nach längerem Stehen (erforderlichenfalls über Nacht) wird die klare alkoholische Lösung von der niedergefallenen Ölmenge A, die aber nicht mehr als 1 ccm einnehmen darf, abgegossen. Der am Öl dann noch haften gebliebene Rest alkoholischer Lösung wird mit einigen ccm 96 proz. Alkohol abgespült, worauf der zurückgebliebene Ölrest im Schüttelzylinder in 20 ccm 96 proz. Alkohol bei Zimmerwärme gelöst wird. Aus dieser Lösung werden wiederum durch Wasserzusatz und darauf folgendes Stehenlassen wenige Öltröpfchen B (höchstens 0,1 ccm) abgeschieden, durch Abspülen mit Alkohol von anhaftender Lösung befreit und durch Waschen mit heißem absoluten Alkohol in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des Alkohols und Abkühlen der zurückbleibenden Öltröpfchen auf Zimmerwärme wird deren Brechungskoeffizient bestimmt. Liegt dieser unter 1,5330, so ist Mineralöl zugegen gewesen.

10. Die Verdampfbarkeit der schweren Harzöle ist beim Erhitzen auf 100° und 180° wesentlich höher als diejenige der Mineralschmieröle, auch der leichtflüssigen Spindelöle. Ganz entsprechend ist auch die Entflammbarkeit der Harzöle niedriger als bei den Mineralschmierölen.

Tab. 32.

Material	Verdampfungsverluste im Apparat nach Holde Proz.		Flammpunkt °C	
	nach 5 stünd. Erhitzen auf 100°	nach 2 stünd. Erhitzen auf 170°	Pensky	Offener Tiegel
Schwere Harzöle . . .	0,4 —0,8	5,6—7,4	109—146	148—162
Mineralspindelöle . . .	0,05—0,10	0,5—1,8	177—203 (1 Öl 121)	189—213
Mineralmaschinenöle. .	0,06—0,13	0,6—1,05	188—195 (1 Öl 126 1 Öl 139)	205—221

b) **Steinkohlenteeröle.** Diese Öle sind, soweit sie als Zusatz zu Mineralölen in Frage kommen, die schweren durch Abpressung des Anthracens erhaltenen dunklen Öle, vom spez. Gew. über 1,0. In Alkohol sind sie bei Zimmerwärme völlig löslich, ihr Geruch ist meistens charakteristisch kreosotartig, konz. Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen im Wasserbad zu wasserlöslichen Verbindungen auf.

Bei der Behandlung mit konz. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,45 entstehen Nitroprodukte unter starker, oft explosionsartiger Erhitzung. Die Viskosität der Steinkohlenteeröle bei 20° ist gering (2,29—4,6° E).

Außer durch diese Eigenschaften erkennt man Steinkohlenteeröle noch durch die Graefesche Diazobenzolchloridreaktion, die aber die übrigen Teeröle gleichfalls geben. Etwa 2 g des Öles werden mit 20 ccm wäßriger Normalnatronlauge 5 Min. lang gekocht und nach dem Abkühlen nötigenfalls filtriert. Sollte die Lösung zu dunkel gefärbt sein, so kann man sie durch Schütteln mit fein pulverisiertem Kochsalz aufhellen. Zu dieser Lösung setzt man unter Eiskühlung eine frisch bereitete Diazobenzolchloridlösung, die durch Zugabe von Natriumnitritlösung zu einer gekühlten salzsauren Lösung von Anilin hergestellt wurde. Bei Gegenwart phenol- oder kreosotartiger Körper tritt intensive Rotfärbung oder rote flockige Fällung ein.

Zur Unterscheidung der Steinkohlenteeröle von Mineralölen kann die Valentasche Reaktion (Chem.-Ztg. 30, 266; 1906) dienen, welche darauf beruht, daß Benzolkohlenwasserstoffe, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, bei Zimmerwärme von Dimethylsulfat leicht gelöst werden, während Rohpetroleum, Benzin, Leuchtöl, Mineralöl sowie Harzöl ungelöst bleiben. Im Meßzylinder wird eine bestimmte Menge Öl mit dem 1½—2fachen Volumen Dimethylsulfat 1 Minute lang geschüttelt und nach erfolgter Trennung der Schichten die Volumendifferenz abgelesen.

Graefe (Chem. Rev. 14, 112; 1907) prüfte diese Methode nach und fand, daß sie bei Mischungen von hochsiedenden Steinkohlenteer- und Mineralölen, wie sie in der Praxis am häufigsten vorkommen, fast theoretische Werte ergibt. Nur bei sehr niedrig siedenden Erdölderivaten ist eine merkliche Löslichkeit in Dimethylsulfat vorhanden, und bei Braunkohlenteerölen tritt ein konstanter Fehler von etwa 10 Proz. auf, bei dessen Berücksichtigung aber auch die Trennung von Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen durchführbar ist.

c) **Hochsiedende Braunkohlenteeröle** (s. S. 557) haben meistens etwas kreosotartigen Geruch, schwankendes spez. Gew. (0,89—0,97) und sind, bei Zimmerwärme mit dem doppelten Volumen Alkohol geschüttelt, zu 22—62 Proz. löslich. Ihre Viskosität bei 20° (Engler) ist meistens sehr gering (1,6—3,0), ausnahmsweise kommen auch dickere Öle vor (bis 30).

Von den Mineralölen unterscheiden sich die Braunkohlenteeröle durch ihren merklichen Schwefelgehalt (0,7—1,6 Proz.) und durch die Jodzahl (bis 70). Infolge ihres Gehaltes an ungesättigten Verbindungen reagieren die Braunkohlenteeröle mit Salpetersäure (1,45) weit energischer als Mineralöle, aber schwächer als Steinkohlenteeröl. Fast sämtliche Braunkohlenteeröle geben die Diazobenzolchloridreaktion.

d) Buchenholzteeröl verrät sich durch seinen charakteristisch durchdringenden Geruch: sein spez. Gew. liegt nahe bei 1. in absol. Alkohol ist es. wie Steinkohlenteeröl, völlig löslich.

XIX. Gehalt an Kautschuk.

Um Mineralölen dickflüssigere Beschaffenheit und größere Schlüpfrigkeit zu geben, setzt man bisweilen kleine Mengen Kautschuk zu. Der Kautschuk verrät sich in der Regel durch die Eigentümlichkeit des Öles, beim Aufnehmen mit Glasstab oder. zwischen den Fingern gedrückt. beim Entfernen der Finger voneinander dünne Fäden zu ziehen. Qualitativ und annähernd quantitativ kann man den Kautschuk durch Fällen mittels absol. Alkohols in ätherischer Lösung des Öles nachweisen. Der Kautschuk ist, sofern er sich im völlig homogenen, gelösten Zustand im Öl befindet, als unschädlicher Zusatz, der nicht metallangreifend oder verharzend wirkt, anzusehen. Ein mit Kautschuk versetztes Öl besitzt eine größere Schlüpfrigkeit und ein größeres Adhäsionsvermögen als das entsprechende kautschukfreie Öl. Zu hoher Kautschukzusatz erhöht die innere Reibung des Öles über Gebühr und ist darum als schädlich anzusehen. Solche Öle haben auch zum Teil klumpige Beschaffenheit. kommen aber heute kaum noch in den Handel.

Verfahren zur genauen quantitativen Bestimmung von Kautschuk in Ölen sind noch nicht ausgebildet worden. Ganz ungefähre Werte liefert die Fällbarkeit der reinen Kautschuksubstanz in Äther oder Petroläther durch Alkohol. Die C. Harriesschen bzw. C. O. Weberschen acetonunlöslichen Additionsprodukte, welche Kautschuk mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure gibt, sind noch nicht zur Bestimmung des Kautschuks in Ölen herangezogen worden. Über die Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid nach Budde siehe Holde, Mineralöle, S. 176.

XX. Gehalt an Entscheinungsmitteln und Parfümierungsstoffen.

Zur Beseitigung der Fluoreszenz von Mineralölen dient gewöhnlich Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$, zur Beseitigung unliebsamen oder charakteristischen Fettgeruches Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Letzteres ist an seinem bittermandelölartigen Geruch leicht zu erkennen. Gelbe Anilinfarben werden gleichfalls zur Verdeckung der Fluoreszenz benutzt. verraten sich aber schon durch ihre augenfällige gelbe Färbung. Die mit Nitronaphthalin entscheinten Mineralöle dunkeln beim Stehen nach.

Das fast geruchlose Nitronaphthalin wird wie folgt nachgewiesen:

a) Vorprobe: Kocht man 1—2 ccm Mineralöl etwa 1–2 Min. im Reagenzglas mit 2—3 ccm konz. alkoholischem Kali (etwa doppelt normal), so erhält man gelbe bis braungelbe Lösungen; ebenso verhalten

sich Mischungen mit fetten Ölen, nur Trane geben gelbrote bis blutrote Färbungen.

Die mit Nitronaphthalin, Nitrobenzol versetzten Öle und Fette geben nach kurzem Kochen (½—1½ Min.) mit alkoholischer Kalilauge (infolge von Reduktion zu Azokörpern) blutrote bis violettrote Färbung: hierbei werden insbesondere die an der Glaswand über der Flüssigkeit haftenden Tröpfchen der gekochten Mischung sofort rotviolett gefärbt, wenn man die entsprechende Stelle der Außenwand des Gläschens vorübergehend mit der Gasflamme bestreicht.

Zur Abscheidung der Nitrokörper, speziell des Nitronaphthalins, dient folgende Reaktion:

b) Hauptprobe wird bei positivem Ausfall der Vorprobe ausgeführt und beruht auf der gänzlichen Reduktion des Nitronaphthalins durch naszierenden Wasserstoff zu α-Naphthylamin. Einige ccm des Öles werden im Erlenmeyerkolben 5—10 Min. durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure reduziert. Durch Einbringen eines Platindrahtes in die kochende Säure wird die Gasentwicklung stetiger. Die salzsaure Lösung, welche bei Anwesenheit von Nitronaphthalin im Öl neben Zinnchlorür salzsaures Naphthylamin in Lösung enthält, wird im Scheidetrichter von der Fettschicht sorgfältig getrennt, von emulgierten Ölteilchen durch Filtrieren befreit und dann in einem zweiten Scheidetrichter mit so viel Kali- oder Natronlauge versetzt, daß das gefällte Zinnhydroxyd wieder gelöst wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung, welche nunmehr das durch Kalilauge in Freiheit gesetzte α-Naphthylamin enthält und dessen deutlichen Geruch zeigt, mit 10—20 ccm Äther tüchtig durchgeschüttelt. α-Naphthylamin geht in den Äther über und erteilt diesem eine violette Fluoreszenz. Die ätherische Lösung wird nach dem Ablassen der wäßrigen alkalischen Lösung in einer Glasschale eingedampft. Bei Gegenwart von α-Naphthylamin bleibt letzteres als violett gefärbtes, stark riechendes Produkt zurück. Behandelt man dieses mit wenigen Tropfen Salzsäure, so erhält man teilweise gelöstes, teilweise ungelöstes salzsaures Salz, welches jedoch nach dem völligen Verdampfen der Salzsäure mit Wasser eine klare Lösung gibt, in welcher Eisenchlorid einen starken azurblauen Niederschlag hervorruft. Dieser Niederschlag nimmt, abfiltriert, alsbald eine purpurrote Färbung an, während das Filtrat eine schöne violette Färbung zeigt.

XXI. Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Substanzen.

Tierischer Leim, von schlecht geleimten Fässern in das Öl übergehend, findet sich nur gelegentlich in den Ölen in sehr geringen Mengen und wird wie folgt erkannt.

100 g Öl werden mit 100 ccm siedend heißem Wasser im Erlenmeyerkolben gehörig durchgeschüttelt. Nach Trennung der wäßrigen und öligen Schicht wird von ersterer, welche Leim und etwa vorhandene Alkaliseifen aufnimmt, ein aliquoter Teil, z. B. 60 ccm, filtriert und

dann in einer gewogenen Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird, sofern derselbe überhaupt als eine zu beachtende Menge Substanz erscheint, und nach der äußeren Beschaffenheit und dem Geruch beim Erhitzen die Gegenwart von Leim vermutet werden kann, 2—3 mal mit 5—8 ccm heißem absol. Alkohol, welcher vorhandene Alkaliseifen löst, Leim aber ungelöst läßt, extrahiert. Ein etwa zurückgebliebener Leimrückstand wird nach Verdampfung des Alkoholrestes gewogen, er gibt beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch nach stickstoffhaltiger organischer Substanz. In 1—2 ccm Wasser gelöst, gibt der Rückstand mit konz. Gerbsäurelösung gelblichweißen Niederschlag oder Trübung. Auch Alkohol fällt naturgemäß aus der wäßrigen Lösung den Leim aus.

Schwefelsaures Natron, welches zuweilen Trübewerden oder das sog. „Brechen" der Mineralöle veranlaßt, kann im wäßrigen Auszug durch Baryumchlorid usw. nachgewiesen werden.

XXII. Suspendierte Stoffe.

a) **Zufällige mechanische Verunreinigungen** sind bei hellen Ölen mit bloßem Auge, bei dunklen Ölen nach dem Durchsieben durch $^1/_3$ mm-Maschensieb und Abspülen des letzteren durch Äther zu erkennen.

Zur quantitativen Ermittlung werden 5—10 g gut durchgeschütteltes Öl im Glaszylinder in 100 ccm Benzin[1]) gelöst. Die Lösung wird nach Stehen über Nacht durch ein gewogenes Filter gegossen. Letzteres wird mit Benzin unter Nachspülung des Glaszylinders so lange gewaschen, bis 5 ccm der Waschflüssigkeit nach dem Verdunsten des Benzins auf dem Wasserbad keinen Rückstand mehr geben. Der Rückstand auf dem Filter wird alsdann bei 105° getrocknet und gewogen. Handelt es sich darum, den Gehalt einer größeren Ölprobe an mechanischen Verunreinigungen, insbesondere an Sand zu prüfen, so gießt man nach gehörigem Durchschütteln 500 g Öl durch ein feines Drahtsieb, auf dem sich die gröberen Verunreinigungen ansammeln. Das gesiebte Öl wird im Wasserbad erwärmt, über Nacht absetzen gelassen und die Hauptmenge am nächsten Tage dekantiert. Den Rest löst man in Benzin bzw. Benzol auf, filtriert durch ein gewogenes Filter ab und wäscht das Filter mit Benzol ölfrei. Auf dem bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter finden sich die feineren mechanischen Verunreinigungen, besonders der für ein Schmieröl natürlich recht schädliche Sand.

b) **Asphalt und Pechteile** (benzollöslich) können sich in dunklen Ölen neben benzolunlöslichen mechanischen Verunreinigungen suspendiert finden. Um sie zu kennzeichnen, muß man den Asphaltgehalt nach S. 484 im bei Zimmerwärme filtrierten und nicht filtrierten Öl bestimmen. Aus der Differenz ergibt sich die Menge des suspendierten Asphalts. In analoger Weise können die in Alkoholäther unlöslichen im Öl suspendierten Pechstoffe bestimmt werden (s. S. 485).

---

[1]) Dunkle Öle werden zur Vermeidung von Asphaltabscheidung in Benzol gelöst, siehe S. 477.

c) **Vaselin, Paraffin, Seife usw.** Außer den genannten Stoffen können in Mineralölen noch Vaselin- und Paraffinteilchen, Eisenseifen usw. suspendiert sein. Man stellt die Natur dieser Stoffe nach dem Abfiltrieren fest. Z. B. hinterläßt der Filterrückstand, wenn er Eisenseife enthält, beim Verbrennen Rückstand von Eisenoxyd, durch Salzsäure läßt sich die Fettsäure abspalten usw. Über die Zusammensetzung aller nicht zufälligen Verunreinigungen muß von Fall zu Fall entschieden werden.

XXIII. Gelöster Asphalt und gelöstes Paraffin

sind als natürliche Bestandteile von Schmierölen zu betrachten. Die dunklen Öle sind z. B. Auflösungen der in den Rohölen enthaltenen und bei der Destillation gebildeten Asphaltstoffe in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Die Bestimmung dieser Stoffe geschieht, wie unter „Rohpetroleum" beschrieben, qualitativ und quantitativ.

XXIV. Gehalt an Ceresin.

Den bei Zimmerwärme flüssigen Dampfzylinderölen werden bisweilen zur Erzielung salbenartiger Konsistenz geringe Mengen Ceresin beigegeben; der Ceresinzusatz verrät sich bei nicht zu dunklen Ölen durch Auftreten eines hellweißen Niederschlages nach Zusatz von 3 Tl. Alkohol zu 4 Tl. der ätherischen Lösung des Öles. Der weiße Niederschlag ist abzufiltrieren, durch Waschen mit Alkoholäther zu reinigen und auf Schmelzpunkt (in der Regel zwischen 66 und 71°) zu prüfen. Zur quantitativen Bestimmung kann das Verfahren von Marcusson und Schlüter (S. 573) dienen.

XXV. Der Reinigungsgrad.

Der Reinigungsgrad wird meistens durch die schon früher beschriebenen Prüfungen auf Säure, Alkali usw. genügend gekennzeichnet. Ein gut gereinigtes Schmieröldestillat soll ferner klar durchsichtig sein, bei längerem Stehen und Temperaturwechsel keine Abscheidungen bilden und weder Wasser noch Harzteilchen, Natriumsulfat oder gelöste Erdölseifen enthalten. Die zum Nachweis der letzteren eingeführten Laugenproben werden von vielen Technikern der Erdölindustrie wenig anerkannt. Sichereren Aufschluß gibt die Aschenbestimmung.

Nach Lissenko und Stepanow soll sich folgende Laugenprobe bewährt haben:

5 ccm $1\frac{1}{2}$ proz. wäßriger Natronlauge werden mit 10 ccm Öl bei etwa 80° 2—3 Min. stark geschüttelt. Die Mischung bleibt 2—3 Stunden in Wasser von 70° stehen. Als Beweis für die ungenügende Raffination gilt die Bildung eines Seifenhäutchens zwischen Öl- und Wasserschicht, davon herrührend, daß die im Öl befindliche freie Naphthasäure neutralisiert wird, und die in verdünntem Alkali unlösliche Seife sich ausscheidet.

Schärfer dürfte folgende Probe sein (aber nur bei Abwesenheit von freiem Alkali ausführbar), die auf Hydrolyse der Alkaliseife beim Erwärmen mit Wasser beruht:

20 ccm Öl werden mit 10 ccm Wasser und einigen Tropfen einer Phenolphthaleinlösung im verschlossenen Reagenzglas gut durchgeschüttelt, auf 70—80° erwärmt und erkalten gelassen. Nach etwa ½ Stunde haben sich Öl und Wasser getrennt; bei Gegenwart von Seife ist die wäßrige Schicht sodann rosa gefärbt. Die für die Ausführung dieser Probe erforderliche Abwesenheit von freiem Alkali ermittelt man durch Schütteln des Öles mit phenolphthaleinhaltigem absoluten Alkohol.

XXVI. Veränderungen der Schmieröle beim Gebrauch.

1. Aus dem Betriebe wiedergewonnene Schmieröle. Die zum Schmieren der kalt gehenden Maschinenteile, aber auch zur Zylinderschmierung benutzten Öle werden häufig nach mehr oder minder vollkommener Reinigung wieder verwendet. Es ist in einem derartigen Falle zu untersuchen, ob und inwieweit das wiedergewonnene Öl dem ursprünglichen gleichkommt und den an seine Schmierwirkung zu stellenden Anforderungen noch genügt.

Die gebrauchten Öle sind gewöhnlich dunkler gefärbt als im ursprünglichen Zustande, enthalten häufig Wasser (bis zu 50 Proz.) und mechanische Verunreinigungen. Sind die letztgenannten Stoffe nur in geringer Menge zugegen, so kann das Öl ohne weiteres untersucht werden. Sonst wird das Öl längere Zeit im siedenden Kochsalzbade erwärmt, durch einen Heißwassertrichter filtriert und erforderlichenfalls noch mit Chlorcalcium völlig entwässert. Der Gang der Untersuchung ist alsdann der nämliche wie bei ungebrauchten Schmierölen.

Bei gebrauchten fetthaltigen Zylinderölen ist besonders eine etwaige Anreicherung des Gehaltes an freier Säure sowie an Asphaltstoffen und Eisenseife zu beachten. Zu berücksichtigen ist auch, daß durch den Gebrauch stets eine geringes Anwachsen des spezifischen Gewichts und des Flüssigkeitsgrades stattfindet, was bei der Identifizierung eines gebrauchten und eines ungebrauchten Öles nicht unberücksichtigt bleiben darf.

2. Rückstandsbildungen. Wiederholt haben sich in den Schieberkästen und Zylindern von Dampfmaschinen, an den Flachscheiben von Kompressorzylindern, in Koksofengasmaschinen, Lokomotivzylindern usw. pechartig harte, kohlige Rückstände mit weicheren Einschlüssen vorgefunden, nachdem bei einigen dieser Funde recht heftige Explosionen vorangegangen waren. Nach Lage der Sache ist die Bildung derartiger Rückstände, die durch mannigfaltige Veranlassungen angeregt werden kann, vielfach auf Oxydation der Öle zurückzuführen; sie ist deshalb mehrfach in Maschinen, die mit komprimierter Luft oder überhitztem Wasserdampf betrieben werden, beobachtet worden. Die Rückstände bestehen in diesem Fall aus unveränderten sowie stark bis zur Asphaltkonsistenz und Verkohlung veränderten Schmierölen in wechseln-

den Mengen neben anorganischen Stoffen. In Gasmotorenzylindern von Hochöfenanlagen wurden Rückstände gefunden, die Teer enthielten, der von den Verkokungsgasen herrührte, mit denen die Motoren gespeist wurden, in anderen Fällen auch solche Rückstände, die Staub von Hochofenschlacke enthielten, neben oxydierten und verkohlten Schmierölbestandteilen. Die Ursachen der Rückstandsbildung sind also je nach den Betriebsverhältnissen verschiedene und sind auch nur in letzteren zu suchen. In Verunreinigungen oder abnormen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der zum Schmieren verwendeten Öle wurde in keinem der untersuchten Fälle ein Grund für die Rückstandsbildung gefunden. Allen macht u. a. auch auf das Vorhandensein mechanischer Verunreinigungen, besonders Sand, aufmerksam, die Verschleiß der Metallwandung herbeiführen: hierdurch wird schlechte Schmierung bedingt, und diese bewirkt ihrerseits lokale Überhitzung und damit zusammenhängende Zersetzung der Öle. Mehr vom Standpunkte des Ingenieurs aus versucht Stolzenburg (Chem. Rev. **13**, 54, 79; 1906) die Ursachen der Rückstandsbildung aufzufinden. Auch er neigt der Ansicht zu, daß mit der angesaugten Luft oder dem Dampf Flugstaub oder feste Stoffe aus dem Kesselspeisewasser sowie von den Überhitzerwänden abgesprungenes Eisenoxydhydrat in den Dampfzylinder gelangen und eine gesicherte Schmierung in Frage stellen. Jedenfalls ist das verwendete Schmieröl, sofern es normalen Ansprüchen genügt, immer erst in zweiter Linie als verantwortlicher Faktor für die Rückstandsbildung anzusehen.

Der Gang der Untersuchung bei derartigen Schieberkästenrückständen usw. ist gewöhnlich der, daß man zunächst mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Das hierbei hinterbleibende Unlösliche wird mit Salzsäure behandelt, wodurch metallisches Eisen, Eisenoxyd und Eisenseifen in Lösung gehen, die nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse näher bestimmt werden. Der in Salzsäure unlösliche Teil des Chloroformunlöslichen besteht häufig aus Kohle, Sand, Gangart; hiervon wird die Kohle durch Veraschen ermittelt. Die chloroformlöslichen Anteile geben an leicht siedendes Benzin ein Öl ab, das im spez. Gewicht und der Elementarzusammensetzung häufig mit dem zur Schmierung verwendeten Öl große Ähnlichkeit zeigt, während das in Benzin Unlösliche der chloroformlöslichen Anteile sich in Benzol leicht löst und sich als Asphalt erweist.

3. Kondenswasser. Da das Kondenswasser vorgewärmt und als gewissermaßen destilliertes Wasser keine Kesselsteinbildner enthält, wird es häufig wieder als Kesselspeisewasser benutzt. Durch Filtrieranlagen wird es von den aus dem Zylinder mitgerissenen Ölteilen befreit, und es entsteht nun häufig die Frage, derartige Filtereinrichtungen auf rationelles Arbeiten zu untersuchen, was am bequemsten durch Feststellung des Ölgehaltes im filtrierten Wasser geschieht.

Zu diesem Zweck werden etwa 1—2 L. des Kondenswassers im Scheidetrichter mit frisch destilliertem Äthyläther erschöpfend ausgezogen, die vereinigten ätherischen Auszüge durch ein fettfreies Filter filtriert

und die Hauptmenge des Äthers abdestilliert. Der Rückstand wird in gewogener Glasschale auf dem Wasserbad völlig eingedampft und 10 Min. lang bei 105° getrocknet. Der Ölgehalt beträgt gewöhnlich nur wenige mg in 1 L. Wasser. Daß alle zu benutzenden Gefäße zuvor mit Äther auszuspülen sowie der Stopfen und Hahn des Scheidetrichters nicht einzufetten sind, ist wohl selbstverständlich. Nach einem Vorschlag Graefes ist es vorteilhafter, nicht das Wasser direkt zu extrahieren, sondern einen feinflockigen Niederschlag von Tonerde oder Eisenoxyd zu erzeugen, der das Öl mit niederreißt; aus diesem Niederschlag kann das Öl dann extrahiert werden.

Ist die Ölmenge des Kondenswassers erheblich, so ist noch der Säuregehalt und die sonstige Beschaffenheit mit Rücksicht auf die Möglichkeit eines Angriffs der Kesselwandung zu prüfen.

B. Fette Öle.

Zu Schmierzwecken werden die reinen fetten Öle nur noch sehr wenig benutzt, da sie im Preise wesentlich höher stehen als die Mineralöle. Nur in einigen wenigen Fällen verwendet man fette Öle; so besteht z. B. das Torpedoschmieröl aus einem Gemisch von Knochen- und Rüböl. Marinemaschinenöle bestehen zu etwa ¾ aus Mineralöl und zu ¼ aus eingedicktem Rüböl. Heißdampfzylinderölen setzt man häufig 3—10 Proz. Knochenfett oder Talgöl zu.

Soweit es sich um die Beurteilung der fetten Öle zu Schmierzwecken handelt, ist hauptsächlich die Prüfung dieser Öle auf Reinheit heranzuziehen. Dieses Gebiet ist in dem Kapitel „Öle, Fette und Wachse" ausführlich behandelt. In vereinzelten Fällen ist es, z. B. bei der Prüfung auf den Grad der Feuergefährlichkeit, auf Konsistenz, Gefriervermögen usw., erforderlich, einige der unter „Mineralschmieröle" beschriebenen Verfahren heranzuziehen.

Die Konsistenz in der Kälte wird bei fetten Ölen nach dem S. 599 beschriebenen einfacheren Verfahren im Reagenzglas bestimmt. Man kühlt zwei Proben, eine von Zeit zu Zeit mit Glasstab bewegte und eine in Ruhe befindliche, wenigstens 4 Stunden auf die in Frage kommende Versuchstemperatur ab. Einzelne zur Überkältung neigende Öle, wie Rüböl, Senföl usw., bedürfen aber oft 8—10stündiger, ja eintägiger Abkühlung auf ihren Gefrierpunkt, bis Erstarren eintritt. Die zeitweise Bewegung der abgekühlten Öle mit Glasstab befördert die Erstarrungserscheinungen. Rüböle, welche nach 4 stündiger Abkühlung auf 0° mit Glasstab noch klarflüssig sind, werden oft erst nach 8—10 St., vereinzelt erst nach eintägiger Abkühlung auf 0° ganz starr.

Die Zähigkeit der fetten Öle variiert weit weniger als diejenige der Mineralöle; so haben Rüböle, Baumöle, flüssige Klauen- und Knochenöle Flüssigkeitsgrad nach Engler bei 20° 11—15, halbtrocknende Öle (Sesamöl, Cottonöl usw.) 9.3—10.4 und trocknende Öle 6.8—8.3. Eine Ausnahme machen Rizinusöl mit fe 139—140 und die ihm verwandten Öle. Spermacetiöle haben fe 5.6—7.1.

Bezüglich der Ermittlung des Flammpunktes von fetten Ölen ist auf deren Zersetzlichkeit bei starkem Erhitzen hinzuweisen. In der Regel liegen die Flammpunkte der fetten Öle bedeutend höher als 200°.

C. Mischungen von fetten Ölen und Mineralölen.

Die Untersuchung dieser Mischungen geschieht in der Hauptsache nach den im Abschnitt A. „Mineralschmieröle" beschriebenen Untersuchungsmethoden. Handelt es sich darum, aus derartigen Gemischen das vorhandene Mineralöl und fette Öl abzuscheiden und auf seine Eigenschaften zu prüfen. so sind neben den allgemeineren Prüfungsverfahren insbesondere die S. 631 und 633ff. beschriebenen Methoden heranzuziehen.

D. Vaselin.

Vaselin, ein aus Mineralölen hergestelltes salbenartiges Produkt, wird entweder aus amerikanischem Rohöl sowie aus galizischem, elsässischem und russischem Erdöl durch langsames Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile und Reinigung des Rückstandes durch Säure oder Bleicherde gewonnen (Chesebrough-Vaselin), oder es wird durch Auflösen von Paraffin und Ceresin in farblosen Paraffinölen erhalten (Deutsches Vaselin oder künstliches Vaselin). Das Vaselin wird zwar hauptsächlich zu kosmetischen und dermatologischen Zwecken benutzt, indessen findet es auch hier und da als Rostschutzmittel und Schmiermittel Verwendung. da die große Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen es auch zum Schmieren der in Dampf gehenden Maschinenteile geeignet macht. Die Prüfung erstreckt sich auf Säuregehalt und Abwesenheit fremder Zusätze und kann in gleicher oder ganz ähnlicher Weise, wie dies schon in den vorangehenden Abschnitten unter „Mineralöle" usw. beschrieben ist, durchgeführt werden. Das spez. Gew. wird meistens bei 100° mit der hydrostatischen Wage, deren Senkkörper ein bis zu 100° reichendes Thermometer hat, oder mit dem Sprengelschen Pyknometer bestimmt (s. S. 584). Die Benutzung dieser Apparate darf als bekannt vorausgesetzt werden. Das spez. Gew. eines Chesebrough-Vaselins wurde zu 0.845. dasjenige eines deutschen Vaselins zu 0,827 bei 100° ermittelt.

a) Die Prüfung des Vaselins nach der Neuausgabe des Arzneibuches für das Deutsche Reich erfolgt in folgender Weise:

Weißes Vaselin: Weiße, höchstens grünlich durchscheinende Masse, unter dem Mikroskop weder körnig noch kristallinisch; schmilzt in der Wärme zu einer klaren, farblosen, blau fluoreszierenden. geruchlosen Flüssigkeit; unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol. leicht löslich in Chloroform und Äther. Schmelzpunkt 35—40°.

20 Tl. heißes Wasser mit 5 Tl. weißem Vaselin geschüttelt, muß auf Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein farblos bleiben. dagegen auf

weiteren Zusatz von 0,1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge gerötet werden (Prüfung auf freies Alkali und Säure).

Eine Mischung von 3 ccm NaOH und 20 ccm Wasser, die mit fünf Tropfen weißem Vaselin unter Umschütteln zum Sieden erhitzt worden ist, darf nach dem Erkalten beim Übersättigen mit Salzsäure keine Ausscheidung geben (verseifbare Fette und Harze).

Wird weißes Vaselin mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure in einer mit Schwefelsäure gereinigten Schale zusammengerieben, so darf sich das Gemisch innerhalb einer halben Stunde höchstens bräunen, aber nicht schwärzen (organische Verunreinigungen).

Gelbes Vaselin: Gelbe, durchscheinende Masse von gleichmäßiger, weicher Salbenkonsistenz; schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren, gelben, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit; unter dem Mikroskop weder körnig noch krystallinisch; Löslichkeit, Schmelzpunkt und Prüfung auf Verunreinigungen wie bei weißem Vaselin.

b) Unterscheidung von Natur- und Kunstvaselin. (Engler und Böhm, Dingl. Polyt. Journ. 262, 468; 1886.) Ein Vergleich der Viskositäten ergab folgende Werte.

Tab. 33.

Material	Flüssigkeitsgrad bei			
	45°	50°	80°	100°
Natürl. amerik. Vaselin	4,8	3,7	2,1	1,6
Künstliches Vaselin	läuft nicht aus	läuft nicht aus	1,5	1,2

Das künstliche Vaselin lief auch bei 65° aus dem Englerapparat noch nicht aus, während es ganz geschmolzen bei 80 und 100° weit dünnflüssiger war als Naturvaselin.

Auch im Sauerstoffaufnahmevermögen zeigen sich Unterschiede. Engler und Böhm erhitzten je 11—15 g säurefreies Vaselin unter Zusatz von 2—3 ccm Wasser mit 53—76 ccm Sauerstoff in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 110—115° und erhielten dabei die in Tab. 34 verzeichneten Ergebnisse.

Tab. 34.

Material	Sauerstoffaufnahme	Verbrauch an $^1/_{10}$ N.-Lauge zur Neutralisation der von 100 g gebildeten Säure
Natürliches Vaselin . .	35—46,5 ccm	5,5—10,5 mg KOH
Künstliches Vaselin . . .	4,2—4,7 ccm	0,7— 1,4 mg KOH
Schweineschmalz	42—50 ccm	31— 39 mg KOH

c) Unterscheidung von Vaselin, Paraffinöl und ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie. Die zolltechnische Abfertigung paraffinhaltiger Erzeugnisse macht häufig Schwierigkeiten, weshalb eine nähere Kennzeichnung der in Betracht kommenden Produkte und eine Anleitung zu ihrer Unterscheidung hier angeführt sei.

1. Vaselinöl und 2. Paraffinöl sind im allgemeinen Destillate aus Braunkohlenteer oder Erdöl, erhalten als flüssiges Öl durch Abpressen des Paraffins aus paraffinhaltigen Destillaten oder als salbenartiges Produkt bei der Destillation paraffinreicher Öle. Während Paraffinöle aus Erdölen und Braunkohlenteer gewonnen werden können, versteht man unter Vaselinöl nur Produkte der Erdölindustrie. Paraffin- und Vaselinöl sind von wasserheller, gelber bis dunkelbrauner Farbe und halbfest oder ölig, je nachdem sie chemisch gereinigt und von Paraffin in der Hauptsache befreit sind oder nicht.

3. Konsistentes Schmieröl (Zylinderöl) ist ein hochsiedender Rückstand oder ein Destillat der Erdölverarbeitung von rotbrauner bis dunkler Farbe und dünnsalbiger Konsistenz.

4. Als paraffinhaltiges, leicht erstarrendes Rohöl kommt ein Rohöl in Frage, das gewöhnlich braunschwarz gefärbt ist, nach Benzin riecht und infolge seines hohen Paraffingehaltes bei Zimmerwärme dickflüssig oder nicht fließend ist.

5. Vaselin, Vaselinsalbe ist ein salbenartiger Rückstand der Erdölindustrie oder eine Auflösung von Ceresin in Paraffinölen (siehe S. 644).

6. Paraffinbutter, in der Literatur gewöhnlich Paraffinmasse genannt, enthält krystallinisches Paraffin und wird daraufhin verarbeitet.

7. Als Paraffinschuppen bezeichnet man die aus Rohparaffin durch Auspressen oder Ausschleudern des Öles erhaltene schuppige Masse.

8. Unter Weichparaffin versteht man ein gereinigtes Paraffin vom Schmelzpunkt unter 40°, spez. Gewicht bei 20° unter 0,890.

d) Zolltechnische Unterscheidung. Die bei Zimmerwärme tropfbar flüssigen Mineralöle sind auf ihren Flüssigkeitszustand bei + 15° in folgender Weise zu prüfen:

5 g der Probe werden in einem Probierröhrchen von 18 mm Weite mit eingesenktem Glasstabe im siedenden Wasserbade bis zur Klarflüssigkeit erhitzt und danach 2 Stunden auf + 15° abgekühlt. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Probierröhrchen schnell umzukehren, um festzustellen, ob die Probe nach dem Herausziehen des Glasstabes fließt.

Von dem bei 15° nicht flüssigen Mineralölerzeugnis (in dem Abwesenheit von Harz, Fett und dergl. vorher festgestellt ist), werden 1—2 g bei 15—20° dünn und gleichmäßig auf einen Teller von gebranntem, unglasiertem Ton (Porzellan) aufgestrichen. Hierzu ist eine Probe ohne vorheriges Aufschmelzen zu verwenden.

1. Verbleibt bei dieser Prüfung die Probe 2 Stunden ohne sichtbare Veränderung auf dem Teller, so liegt ein „Naturvaselin“ (bzw. ein Gemisch von „Natur-“ und „Kunstvaselin“) oder ein „konsistentes Schmieröl“ vor.

2. Sind nach Verlauf dieser Zeit an Stelle der ursprünglichen Probe stark glänzende Krystallschuppen von Paraffin zu bemerken, so bestand die Ware aus „Paraffinöl“, „Vaselinöl“ oder „Paraffinbutter“.

3. Ist die Probe eingetrocknet unter Hinterlassung einer gleichmäßigen, nicht krystallinischen, glanzlosen oder mattglänzenden Decke, so ist nach der unten zu Fall 3 gegebenen Vorschrift auf „Kunstvaselin" („Paraffinsalbe") der Tarifnummer 258 des Warenverzeichnisses zum Zolltarif von 1906 zu prüfen.

4. Verbleibt beim Aufstreichen auf unglasierten Ton eine braun gefärbte glanzlose Schicht (asphalthaltiges Paraffin), so ist die Gegenwart von Roherdöl anzunehmen. Es sind alsdann die zu Fall 4 vorgeschriebenen Prüfungen auszuführen.

Zu Fall 1. Unterscheidung von Naturvaselin bzw. Gemischen von Natur- und Kunstvaselin von konsistentem Schmieröl.

1 g der Probe wird in 10 ccm Äther, nötigenfalls unter schwachem Erwärmen am Rückflußkühler, gelöst, nach Abkühlen auf Zimmerwärme mit 20 ccm absol. Alkohol versetzt und in einer Eis-Viehsalzmischung auf — 20° abgekühlt. Hierauf läßt man die Proben sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmen. Schüttelt man nunmehr die Proben kräftig durch, so erhält man bei Vorliegen von Vaselin einen weißen, flockigen, paraffinartigen Niederschlag, der sich nicht zusammenballt. Bei Gegenwart von konsistentem Schmieröl ist der Niederschlag hellbraun, dickölig bis klumpig.

Bestehen hinsichtlich der Art der Ausscheidung Zweifel, so ist festzustellen, ob ein weiterer Teil der Probe in Branntwein von 62 Gewichtsprozent bei 15° schwimmt oder untersinkt. Dabei ist auf die Abwesenheit von Luftbläschen im Innern oder an der Oberfläche der Probe zu achten. Wenn die Probe untersinkt, so ist sie als Schmieröl der Tarifnummer 239 zuzuweisen; wenn sie schwimmt, hat eine Untersuchung durch einen Chemiker zu erfolgen.

Zu Fall 2. Untersuchung von Paraffinöl bzw. Vaselinöl und Paraffinbutter.

Erwies sich die Probe als krystallhaltig, so ist ihr Erstarrungspunkt nach Ziffer 43, Teil III der Anleitung für die Zollabfertigung zu bestimmen (Hallesche Methode siehe S. 561).

Hierzu ist eine Durchschnittsprobe zu verwenden, in gelinder Wärme aufzuschmelzen, gut durchzumischen und mit Hilfe eines Glasstabes ein Tropfen zur Prüfung zu entnehmen. Die Temperatur des Wassers im Becherglas braucht in der Regel 50° nicht zu überschreiten. Es sind zwei Bestimmungen vorzunehmen, die auf weniger als 1° untereinander übereinstimmen müssen; der niedriger beobachtete Wert ist der Verzollung zugrunde zu legen. Liegt der Erstarrungspunkt über 20°, so ist die Ware als „Paraffinbutter" der Tarifnummer 250, im entgegengesetzten Falle als „Paraffinöl" oder „Vaselinöl" der Tarifnummer 239 zuzuweisen. In der Anleitung für die Zollabfertigung Teil III, Ziffer 43 (Seite 177) ist bei dem Stichwort „Weichparaffin" nach dem ersten Absatz einzufügen:

Wird Weichparaffin bei 15° auf einen Teller aus gebranntem, unglasiertem Ton (Porzellan) gedrückt, so gibt es keine öligen Bestandteile

an den Ton ab, auch wird sein Erstarrungspunkt dadurch nicht verändert.

Zu Fall 3. Nachweis von Kunstvaselin. 0,5 g des auf dem Tonteller hinterbliebenen Rückstandes werden in 5 ccm Schwefelkohlenstoff, nötigenfalls unter schwachem Erwärmen am Rückflußkühler, gelöst und mit 50 ccm Alkoholäther (1 : 1) bei 25° versetzt. Tritt ein flockiger Niederschlag ein, so ist Ceresin und damit Kunstvaselin zugegen.

Zu Fall 4. Nachweis von Roherdöl. Die Probe zeigt dunkle Farbe sowie roherdölartigen Geruch nach ungereinigtem Benzin und Petroleum. Diese beiden Bestandteile sind durch Destillation nachzuweisen. Ferner ist in folgender Weise auf die Anwesenheit von Asphaltstoffen zu prüfen:

1 ccm oder 1 g des Öles wird mit 40 ccm eines unter 50° siedenden Benzins versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach zweistündigem Stehen wird die Lösung abfiltriert. Bei Anwesenheit von Roherdöl hinterbleiben auf dem Filter schwarz gefärbte Massen, welche in frisch gefälltem Zustande in Benzol löslich sind.

E. Konsistente Schmiermittel.

Ein allgemein gültiger Prüfungsgang läßt sich nicht ohne weiteres für alle konsistenten Schmiermittel aufstellen. Vielmehr erweisen sich bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung dieser Materialien und der an sie gestellten Anforderungen oft von einander abweichende Prüfungswege als recht zweckdienlich. Einzelne dieser Produkte, deren Zusammensetzung schon S. 578 gestreift wurde, schmelzen bereits bei 60 bis 65°, andere erst weit über 100°.

Bei Prüfung konsistenter Fette kommen hauptsächlich folgende Punkte in Frage:

I. Äußere Erscheinungen;
II. Tropfpunkt;
III. Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung;
IV. Quantitative Bestimmungen;
  a) Freie Fettsäure;
  b) Gehalt an Seife;
  c) Unverseifbares Fett (Mineralöl, Harzöl, Wollfett usw.);
  d) Wasser;
  e) Nebenbestandteile wie Glycerin, welches in geringen Mengen ständiger Begleiter konsistenter Fette ist und von der Verseifung bei Herstellung der Fette herrührt, Nitrobenzol und Nitronaphthalin (zum Parfümieren bzw. Entscheinen der Mineralöle benutzt) sind nur bei ganz ausführlichen Analysen zu bestimmen;
  f) Freier Kalk, von unvollkommener Verseifung herrührend;
  g) Fremde Verunreinigungen und Zusätze.

I. Äußere Erscheinungen.

Die äußeren Erscheinungen der konsistenten Fette geben unter Umständen schon einen guten Anhalt für die Qualitätsbeurteilung. Ein gut durchgearbeitetes Maschinen- oder Wagenfett muß an allen Stellen in bezug auf Konsistenz und in der Farbe tunlichst gleichartig sein; es soll schmalz- bis butterartige Konsistenz zeigen. Der Geruch läßt oft Zusätze von Harzöl, Teeröl, Nitrobenzol usw. verraten. Hellgelbe bis höchstens bräunlich- oder rotgelbe Fette werden im allgemeinen den dunkleren Fetten gegenüber bevorzugt.

II. Tropfpunkt.

Der Schmelzpunkt der konsistenten Fette wird — ceteris paribus — im Handel zur Beurteilung der Güte in erster Linie herangezogen. Von einem scharfen Schmelzpunkt kann bei derartigen Produkten überhaupt kaum gesprochen werden. Beim Schmelzen dieser Fette findet zunächst ein Erweichen der Oberfläche statt, und schließlich gelangt nur, bei sehr hoch schmelzenden Fetten erst nach Abdunsten eines Teils des Wassers, der mit Seife mehr oder weniger beladene eigentliche Fettbestandteil der Masse zum Schmelzen.

Von den bisher benutzten Verfahren sind die Bestimmungen nach Pohl und Finkener durch die Ubbelohdesche Methode völlig verdrängt worden.

Ubbelohde definiert den wahren Tropfpunkt als denjenigen scharf bestimmten Wärmegrad, bei dem ein Tropfen der zu prüfenden Masse unter seinem Eigengewicht von einer gleichmäßig erwärmten Masse abfällt, ohne daß Menge oder Gewicht der aufgetragenen Masse (bei verschiedenen Versuchen) die Höhe des Tropfpunktes beeinflussen.

Man ermittelt ihn in kürzester Zeit auf dem Apparat von Ubbelohde, bei dem die Fehler der bisherigen Bestimmungen, die Unsicherheit der Auftragungsmengen sowie der Einfluß des Temperaturgefälles und der verschiedenen Wärmekapazität beseitigt sind.

Der Apparat[1]) (Fig. 127) besteht aus dem mit der zylindrischen Metallhülse *b* fest verbundenen Einschlußthermometer *a* und der Glashülse *e*. Die Hülse *b* besitzt drei Sperrstäbchen *d* und bei *c* eine kleine Öffnung; ihr unterer federnder Teil trägt die zylindrische, geschliffene, 10 mm lange, an der unteren Öffnung 3 mm weite Glashülse *e*.

Das Thermometergefäß ist gleich weit von den Wandungen der Hülse entfernt, deren oberer Rand sich etwa 2 mm über dem Thermometergefäß befindet.

Das abgenommene gläserne Gefäß *e* wird mit der zu prüfenden Masse durch Hineindrücken oder Hineinstreichen unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen gefüllt, die überschüssige Masse wird

---

[1]) Der Apparat wird von der Firma Bleckmann und Burger, Berlin, geliefert.

unten und oben glatt abgestrichen und der Apparat parallel seiner Achse eingeführt. Feste Massen (Paraffin, Ceresin usw.), welche beim Einstecken des Apparates leicht Zerbrechen veranlassen könnten, werden geschmolzen in das mit der kleinen Öffnung auf eine Glasplatte gestellte Gefäß gegossen; noch ehe sie völlig erstarrt sind, wird von oben her der Apparat aufgesteckt. Die Glashülse *e* muß so tief in die Metallhülse hineingreifen, wie die drei Sperrstäbchen *d* gestatten. Der Apparat wird dann in einem etwa 4 cm weiten Reagenzrohr durch Kork befestigt und durch ein Wasserbad (Becherglas von 3 L. Inhalt auf Asbestdrahtnetz) so erhitzt, daß der Temperaturanstieg 1° in der Minute beträgt. Diejenige Temperatur, bei welcher sich eine deutliche Kuppe durch Heraustreten des Fettes aus der Hülse zu bilden beginnt, ist der Fließbeginn, der Wärmegrad, bei welchem der erste Tropfen von der Thermometerkugel abfällt, der Tropfpunkt. Infolge des Temperaturgefälles von der äußeren Fettschicht bis zum Thermometer wird die Fettschicht etwas höher erwärmt, als das Thermometer gerade anzeigt. Hierfür ist erfahrungsgemäß eine Korrektur von etwa + 0,5° anzubringen, indessen wird sie aus praktischen Gründen vernachlässigt.

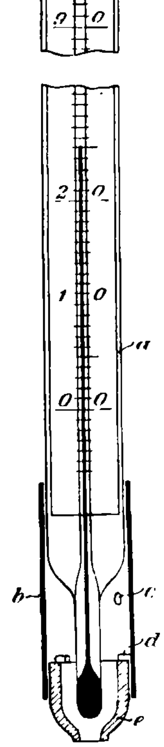


Fig. 127.

Bei normal zusammengesetzten und bereiteten Fetten liegt der Fließbeginn 3—6° unter dem Tropfpunkt, während bei geringerem Seifengehalt und anderen ungeeigneten Herstellungsverhältnissen (z. B. bei der Verseifung) die Differenz 15—20° betragen kann. Deshalb ist neben der Feststellung des Tropfpunktes auch die Ermittelung des Fließbeginns für die praktische Beurteilung der Fette von Wichtigkeit.

III. Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung.

Löst sich das Fett, was nur selten vorkommt, in Benzin oder Äther klar auf, und hinterläßt es beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen Aschenrückstand, so sind nur reine Fettbestandteile, ev. auch Zusätze von Harz und Ceresin zugegen, welche nach den anderweitig (S. 620 und 640) gegebenen Anweisungen nachgewiesen werden. Beträchtliche Mengen von Wasser verursachen in der Benzinlösung eine Trübung, welche auf Zusatz von absolutem Alkohol eventuell erst beim Erwärmen verschwindet. Bei völliger Löslichkeit des Fettes in Benzin wird das Fett dann in üblicher Weise, wie unter „Fette, Öle und Wachse" und Mineralschmierölen beschrieben, untersucht.

Ist das Fett, wie das bei Wagenfetten, konsistenten Maschinenfetten und ähnlichen seifenhaltigen Produkten der Fall ist, in Benzin zum Teil unlöslich, so wird eine Probe desselben in einem Gemisch von 90 Vol. Benzin und 10 Vol. abs. Alkohol heiß gelöst. Die Lösung wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und dann warm filtriert. In Lösung sind Fett, Seife, Mineralöl, im Rückstand etwaige Verunreinigungen von freiem Kalk, kohlensaurem Kalk sowie etwaige Zusätze von Schwerspat, Kieselgur, Graphit usw., die nach den bekannten analytischen Verfahren untersucht werden. Vorprobe auf freie Fettsäure erfolgt durch Erhitzen des Fettes mit phenolphthaleinhaltigem 80proz. Alkohol. In der Regel färbt sich der Alkohol dabei rot, da für die Verseifung der Fette häufig ein geringer Überschuß von freiem Ätzkalk genommen wird; in diesem Falle ist natürlich eine Prüfung auf freie Fettsäure nicht erforderlich.

Bei typischen konsistenten Fetten erfolgt die quantitative Bestimmung der Hauptbestandteile und Verunreinigungen alsdann in folgender Weise:

IV. Quantitative Bestimmungen.

a) Freie Fettsäure. Diese Bestimmung erfolgt, nachdem man sich durch Ausschütteln des Fettes mit heißem Wasser von der Abwesenheit freier Mineralsäure überzeugt oder letztere im wässerigen Auszug in bekannter Weise durch Titration ermittelt hat, nach J. Marcusson in folgender Weise, falls nicht die Vorprobe die Abwesenheit freier Fettsäure ergeben hat.

10 g Fett (auf der Handwage abgewogen) werden in etwa 50 ccm eines neutralisierten Gemisches von 90 Vol. Benzin (spez. Gew. 0,70) und 10 Vol. abs. Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nicht künstlich beschwerte Fette lösen sich ganz oder fast vollkommen auf; Ungelöstes wird warm abfiltriert und ausgewaschen. Man setzt zur Lösung 30 ccm neutralisierten 50proz. Alkohol hinzu und titriert unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein, bis die untere alkoholische Schicht rosa gefärbt bleibt. Die beiden Schichten trennen sich in der Wärme sehr leicht. Die an der Bürette abgelesene Laugenschicht gibt das Alkaliäquivalent für die in der abgewogenen Fettmenge enthalten gewesene freie Fettsäuremenge.

Wesentlich ist bei der beschriebenen Arbeitsweise die Verwendung des verdünnten Alkohols. Arbeitet man mit 96 proz. Alkohol in Mischung mit Benzin oder Äther, wie beim üblichen Verfahren zur Säurebestimmung in hellen Schmierölen, so erhält man oft ungenauen Farbenumschlag und unbefriedigende Ergebnisse. Die Natronlauge bleibt nämlich bei der Bindung der freien Säure nicht stehen, sondern zersetzt schließlich auch Kalkseife. Die entstehenden basischen Stoffe (Ätzkalk bzw. basische Seifen) rufen nur bei Gegenwart von Wasser den Farbenumschlag des Phenolphthaleins hervor.

Vorstehend beschriebenes Verfahren ist aber nur brauchbar, wenn in dem Fett nicht noch andere durch Natronlauge angreifbare Substanzen nicht saurer Natur zugegen sind. Z. B. wird Zinkchlorid, welches in Lötfetten gefunden wurde, durch Natronlauge in die Zinkate übergeführt. Man muß in diesem Fall das Zinkchlorid erst durch Wasser aus dem in Benzin und Alkohol gelösten Fett ausziehen, bevor man die Säurebestimmung macht. Es wird sich im allgemeinen bei Prüfung von Fetten auf freie Säure immer eine vorangehende Feststellung der Basen empfehlen.

b) Gehalt an Seife. 10 g Fett werden in Benzin gelöst und mit verdünnter Salzsäure heiß zersetzt. Die salzsaure Schicht[1]) wird abgegossen. Nach Auswaschung der Mineralsäure mit Wasser oder Glaubersalzlösung (zur Vermeidung von Emulsionen) wird die Benzinlösung unter Zusatz von 20 ccm abs. Alkohol und Phenolphthalein bis zur beginnenden Rotfärbung titriert. Die ermittelte Säurezahl stellt die nach a) ermittelte freie Säure zuzüglich der in Form von Seife gebundenen Säure dar. Durch Abzug des nach a) erhaltenen Wertes erhält man also die als Seife vorhanden gewesene Fettsäure. Zur Berechnung des Seifengehaltes ist die Natur der Seifenbasis (gewöhnlich Kalk) in dem heiß hergestellten salzsauren Auszug des Fettes und das Molekulargewicht M der an die Basis gebundenen Fettsäuren zu bestimmen.

Hierzu wird die titrierte Benzinlösung des mit Salzsäure zersetzten Fettes mit so viel Wasser versetzt, daß der Alkohol etwa 50 proz. ist, und mit 50 proz. Alkohol ausgeschüttelt. Aus der alkoholischen, durch wiederholtes Schütteln mit Petroläther nach Spitz und Hönig gereinigten Seifenlösung werden in bekannter Weise die Fettsäuren abgeschieden, deren Molekulargewicht dann durch Titration bestimmt wird (Mol. Gew. = 56110 : Verseifungszahl).

Beispiel. Ist das Molekulargewicht M der Fettsäuren 300, die Menge der in 1 g Fett als Seife enthaltenen Fettsäure, als Säurezahl berechnet, S = 30, und ist die Seifenbasis Kalk, so berechnet sich der Seifengehalt x in 100 g Fett nach der Gleichung

$$x : S = \overbrace{(40 + 2\,(M - 1))}^{\text{Kalkseife}} \times 100 : 112.2,$$

in welcher 40 das Atomgewicht von Calcium und 112.2 = 2 Mol. KOH, entsprechend 1 Mol. Kalkseife, darstellt.

$$x : 30 = 100 \,.\, 638 : 112{,}2.$$

x = 17,0 g Kalkseife in 100 g Fett.

Für Natronseife wäre die Gleichung

$$x : S = \overbrace{(23 + M - 1)}^{\text{Natronseife}} \times 100 : 56.11$$

anzuwenden, in der 23 das Atomgewicht des Natriums ist.

---

[1]) Diese Schicht ist bisweilen durch organische Farbstoffe, welche zum Färben des Fettes zugesetzt waren, stark rot gefärbt. In diesem Falle wird die Ausschüttelung mit Salzsäure so oft wiederholt, bis der saure Auszug farblos erscheint. Bei ungefärbten Fetten genügt zweimaliges Ausschütteln.

Gewöhnlich enthalten die konsistenten Fette 12—16 Proz. Kalkseife, zuweilen mehr (bis 23 Proz.) oder weniger (bis 10 Proz.).

c) Unverseiftes und unverseifbares Fett bzw. Öl (Neutralfett und Mineralöl). Aus der nach b) von Seifen befreiten Benzinlösung wird das Benzin abdestilliert, der Rückstand = Neutralfett + Mineralöl gewogen. Durch Bestimmung der Verseifungszahl des Rückstandes wird der Gehalt an verseifbarem Fett festgestellt (vgl. S. 631) und auf die ursprüngliche Menge konsistentes Fett umgerechnet.

Will man die Eigenschaften des von verseifbarem Fett freien Mineralöls bestimmen, so ist abermalige Trennung nach Spitz und Hönig (S. 631) erforderlich.

d) Bestimmung des Wassers. Nach der Methode von Marcusson werden 100 g Fett in einem Erlenmeyerkolben von 600 ccm Inhalt mit 100 ccm Xylol unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen durch ein Ölbad erhitzt. Die Destillation beginnt, falls das Fett nicht sehr geringen Wassergehalt aufweist, schon erheblich unter 100°. Das durch einen kurzen Kühler verdichtete Destillat wird in einem 100 ccm fassenden, nach unten zu verengten Meßzylinder (s. S. 476) aufgefangen. Es trennt sich schnell in eine untere Wasser- und eine obere Xylolschicht. Nachdem die Hauptmenge des Wassers übergegangen ist, werden durch das höher siedende Xylol die letzten, noch im Erlenmeyerkolben befindlichen Wasserteilchen übergetrieben. Man destilliert, bis die Tropfen vollkommen klar übergehen, was gewöhnlich bei etwa 80—90 ccm Destillat erreicht ist. Sollten zum Schluß noch kleine Wasserbläschen im Kühler haften, so spült man mit etwas Xylol nach. Der Wassergehalt kann an der unteren Teilung des Meßzylinders nach völliger Klärung des Destillats durch Erwärmen im Wasserbade und Abstoßen der an der Wandung sitzenden Wasserbläschen mit einem Glasstab direkt in Prozenten abgelesen werden.

Die nach diesem Verfahren ermittelten Wassergehalte liegen bei konsistenten Fetten zwischen 1 und 6 Proz.

e) Glycerin. Das Glycerin spielt in den konsistenten Fetten nur die Rolle eines in geringer Menge (0,5—2 Proz.) vorkommenden Nebenbestandteils, entstanden durch Verseifung des zugesetzten Fettes; es ist nur in Ausnahmefällen zu bestimmen.

Die gewöhnliche Bestimmung des Glycerins beruht auf der Oxydation desselben durch Permanganat in alkalischer Lösung zu Oxalsäure (s. unter „Öle, Fette und Wachse") und wird bei konsistenten Fetten wie folgt ausgeführt (Methode von Benedikt und Zsigmondi):

Die nach b) durch Zersetzen von 10 g Fett mit verd. Salzsäure erhaltene salzsaure Flüssigkeit gießt man zur völligen Klärung durch ein doppeltes Filter, wäscht nach, neutralisiert mit Kalilauge und setzt noch 10 g Ätzkali in 300 ccm Wasser hinzu. Dann läßt man in der Kälte unter Umschütteln so viel einer 5proz. Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Nach ½-stündigem Stehen wird unter Vermeidung eines größeren Überschusses Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, bis die über dem

Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man füllt in einem Literkolben bis zur Marke auf, filtriert 500 ccm ab, erhitzt sie zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds ½ Stunde zum Kochen, läßt auf etwa 60° abkühlen und titriert die Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung.

2 Mol. Permanganat entsprechen 5 Mol. Glycerin.

f) Freier Kalk. Geringe Mengen freien Kalkes finden sich, von der Herstellung herrührend, in vielen konsistenten Fetten.

Vorprobe auf freien Kalk: Einige Gramm Fett werden mit phenolphthaleinhaltigem 40 proz. Alkohol kalt geschüttelt. Rotfärbung rührt gewöhnlich von Ätzkalk her, selten von freiem Alkali.

Bestimmung: 10 g Fett werden mit 50 ccm Benzol und 5 ccm absol. Alkohol $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt; das Ungelöste wird filtriert und mit heißem Benzolalkohol völlig ausgewaschen. In dem fett- und seifenfreien Rückstand auf dem Filter wird Ätzkalk in bekannter Weise bestimmt.

g) Fremde Verunreinigungen und Zusätze. Beschwerungsmittel wie Gips, Schwerspat, Stärkemehl, Talk, ebenso etwa zugesetzter Graphit oder Ruß bleiben bei der unter f) beschriebenen Behandlung mit Benzolalkohol gleichfalls ungelöst und sind als solche nach bekannten Methoden leicht zu kennzeichnen.

Farbstoffe werden verschiedentlich zur Erzielung einer bestimmten orangegelben Färbung in untergeordneten Mengen zugesetzt, sind in der Regel schon äußerlich erkennbar, reagieren häufig auch gegen konz. Salzsäure; eine Bestimmung ist gewöhnlich nicht erforderlich (s. S. 618).

V. Beispiele.

a) **Die Tropfpunkte** der meisten Fette liegen zwischen 75 und 83°, in seltenen Fällen liegt der Tropfpunkt niedriger oder höher. Das Fließen der Fette an der Thermometerkugel beginnt gewöhnlich 1—3°, seltener schon 5° unterhalb des Abtropfpunktes. In neuerer Zeit kommen konsistente Fette, sogenannte Calypsolfette, welche zum Schmieren der sog. Walzenstraßen dienen, mit manchmal über 120° liegendem Tropfpunkt in den Handel. Der hohe Tropfpunkt dieser Fette wird durch einen Zusatz von Natronseife aus Talg usw., also aus Fetten mit hohem Gehalt an festen Fettsäuren, bedingt.

b) Gehalt an Fettsäure ist meistens nahezu 0.

c) Gehalt an Seife bewegt sich bei den typischen konsistenten Fetten innerhalb 10 und 23 Proz., am häufigsten liegt der Seifengehalt zwischen 12 und 16 Proz.

d) Gehalt an Wasser liegt bei konsistenten Fetten gewöhnlich zwischen 2 und 6 Proz., selten unterhalb und oberhalb dieser Grenzen.

e) Gehalt an verseifbarem Neutralfett liegt in der Regel zwischen 1 und 5 Proz.

f) Mineralöl ist meistens in Mengen von 75 bis 81 Proz. vorhanden.

F. Sog. wasserlösliche oder emulgierbare Mineralöle.

I. Allgemeines.

Die sog. wasserlöslichen Mineralöle, welche entweder mit Wasser haltbare Emulsionen oder klare bzw. annähernd klare Lösungen bilden, haben neuerdings große Bedeutung erlangt. Sie werden hergestellt durch Auflösen der Ammoniak-, Kali- oder Natronseifen von Ölsäuren, Fettschwefelsäuren, Harzsäuren, Naphthensäuren in Mineralölen, häufig unter gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak, Benzin oder Alkohol, in einzelnen Fällen (bei den Bolegschen Ölen, D.R.P. 122 451) unter gleichzeitiger Oxydation mit Luftsauerstoff. Die in Wasser klar oder fast völlig klar löslichen Öle sind als Auflösungen von Mineralölen in Lösungen von saurer Seife aufzufassen.

Verwendet werden die Öle oder deren wässerige Emulsionen bzw. Auflösungen zu Bohr-, Fräs-, Schneide- und Polierarbeiten (die bisher für den gleichen Zweck vielfach verwendeten, aber nicht so bequem zu bereitenden Seifenlösungen lassen Stahl und Gußeisen eher rosten), zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen, zum Behandeln von Tuchstoffen in der Textilindustrie, zum Sprengen von Straßen behufs Bindung des Straßenstaubes usw.

II. Rostschutzvermögen.

Zur Prüfung der Bohr- und Fräsöle auf Rostschutzvermögen läßt man Gußeisenplatten von 30×30×3 mm Größe drei Wochen lang in der Emulsion liegen. In dieser Zeit verlor eine Platte bei Verwendung von 2 oder 5 Tl. wasserlöslichem Vaselinöl auf 100 Tl. Wasser 6—8 mg, während Stahlplatten gar nicht angegriffen waren. Zum Vergleich sei angegeben, daß bei den früher zu Rostschutzzwecken verwendeten Seifenlösungen (1—2 proz.) Gußeisenplatten in der genannten Zeit eine Abnahme bis zu 18 mg, Stahlplatten bis zu 10—15 mg aufwiesen.

III. Erstarrungspunkt.

Der Zusatz der wasserlöslichen Öle zum Wasser erniedrigt den Gefrierpunkt des letzteren oft um mehrere Grade; eine Mischung von 80 Tl. Wasser mit 20 Tl. Öl ist z. B. noch bei — 5° flüssig; wegen dieser Eigenschaften werden wasserlösliche Öle auch statt Glycerin als Füllflüssigkeit für hydraulische Pressen und Druckleitungen bei tiefen Temperaturen benutzt, um Einfrieren des Wassers zu verhindern.

IV. Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser.

In Rücksicht auf die vorstehend besprochenen Eigenschaften ist es auch wichtig, die Emulgierbarkeit der wasserlöslichen Öle oder deren Löslichkeit in Wasser festzustellen. Sofern es sich, was häufig bei sog. wasserlöslichen Ölen der Fall ist, nur um emulgierte Öle handelt,

kommt es darauf an, die Beständigkeit der 2—5- oder 10proz. Emulsion der Öle nach ein- oder mehrtägigem Stehen zu ermitteln. Ist das Öl nicht gut hergestellt, so ist die Emulsion natürlich weniger haltbar. Bei den Ammoniakseife enthaltenden Ölen zersetzt sich die Seife an der Luft allmählich, und die Emulgierbarkeit geht alsdann zurück. Solche Öle müssen daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Auch durch Erhitzen oder Behandeln mit Mineralsäure verlieren die Öle dadurch, daß Ammoniak entweicht oder an Säuren gebunden wird, und Fettsäure frei wird, ihre Emulgierbarkeit.

V. Prüfung der Zusammensetzung.

a) Gehalt an flüchtigen Stoffen (Wasser, Alkohol, Benzin). Der Wassergehalt wird durch Destillation von etwa 20 g Öl im 1-L.-Erlenmeyerkolben unter Zugabe von 100 ccm Xylol und Bimssteinstückchen (S. 476) bestimmt. Man findet so bis zu 50 Proz. Wasser in klar erscheinenden Ölen.

Das wäßrige Destillat prüft man auf Alkohol, nachdem man es nochmals fraktioniert und die leichtest siedenden Bestandteile für sich abgetrennt hat, mittels der Jodoformprobe. Liegt Verdacht auf Gegenwart von Benzin in dem Öl vor, so kann ersteres nach Zersetzen des Öles mit verdünnter Schwefelsäure direkt oder durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben und in graduierten Gefäßen gemessen werden.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Benzin und Alkohol destilliert man das Öl unter Zusatz von Kaliumbisulfat und Bimsteinstückchen, versetzt das Destillat unter Schütteln mit verd. Natronlauge, die den Alkohol aus dem Benzin völlig herauszieht und destilliert die alkoholische Laugenschicht nach Messung der Benzinmenge nochmals. Im Destillat wird alsdann die Alkoholmenge durch Ermittelung des spez. Gewichts festgestellt.

b) Freie organische Säure. 1. Bei Abwesenheit von Ammoniak (durch den Geruch beim Erhitzen leicht kenntlich) wird die freie Säure in üblicher Weise durch Titration mit $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge bestimmt.

2. Bei Gegenwart von Ammoniakseife sättigt die Natronlauge nicht nur die freie Säure, sondern sie zersetzt bei weiterem Zusatz auch die vorhandene Ammoniakseife. Der Farbenumschlag mit Phenolphthalein tritt also nicht nach Abbindung der freien Säure, sondern erst nach völliger Zersetzung der Ammoniakseife ein, und der Verbrauch an Alkali entspricht der vorhanden gewesenen freien Säure zuzüglich der an Ammoniak gebundenen. Um letztere zu ermitteln, bestimmt man den Ammoniakgehalt des Öles durch Erhitzen von 20 bis 30 g Öl mit konzentrierter Natronlauge, Auffangen des überdestillierten Ammoniaks in $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure und Zurücktitrieren der nicht neutralisierten Säure mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge.

Sind außer Ammoniak keine anderen Basen zugegen, so läßt sich das Ammoniak auch durch einfaches Titriren einer wässerigen Emulsion

des Öles mit ½ N.-Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange bestimmen. Die der gefundenen Ammoniakmenge entsprechende Säure, berechnet als Säurezahl, zieht man von dem durch direkte Titration des Öles gefundenen, ebenso berechneten Säuregehalt ab. Die Differenz ist freie Säure.

c) **Unverseifte Neutralstoffe** werden aus dem mit Benzin und $^{1}/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge (Alkohol 50 proz.) geschüttelten Öl nach Spitz und Hönig (S. 631) quantitativ ausgezogen. Das in der Benzinlösung verbleibende Neutralöl wird in üblicher Weise (S. 630—637) auf Menge und Art von vorhandenem fetten Öl, Mineralöl, Harzöl usw. geprüft.

d) **Seifengehalt.** 1. Den Seifengehalt der wasserlöslichen Öle kann man, wenn nur gewöhnliche einbasische Fett- oder Naphthensäuren und nicht Fettschwefelsäuren oder oxydierte Harzsäuren (Bolegsche Öle) als Grundlage der die Wasserlöslichkeit bedingenden Seifen dienen, ähnlich wie unter Mineralschmierölen und konsistenten Fetten (S. 629 und 652) beschrieben, ermitteln. Zu diesem Zweck werden die gewogenen Gesamtfettsäuren, welche aus dem nach c) erhaltenen alkalischen Auszug nach Zersetzung mit Mineralsäure in üblicher Weise gewonnen werden und die Summen der ursprünglich im freien Zustand und an Alkali gebunden gewesenen Fettsäuren darstellen, titriert; man muß von diesem Gesamtbetrag den nach b) ermittelten Gehalt an freier Säure abziehen und nach der Formel

$$x : \frac{S}{10} = \overbrace{100\,(23 + M - 1)}^{\text{Natronseife}} : 56{,}11$$

den Seifengehalt berechnen. Sofern neben Alkaliseife Ammoniakseife vorhanden ist, welche gleichfalls nach b) bestimmt wurde, ist diese natürlich mit zu berücksichtigen.

2. Bei Gegenwart von Fettschwefelsäuren oder oxydierten Harzsäuren als Seifengrundlage läßt die bloße Titration nach d 1 nicht die Menge des ursprünglich in den Seifen dieser Säuren gebunden gewesenen Alkalis bestimmt erkennen, weil jene Säuren Alkali doppelt, nämlich in der Carboxyl- und in der Sulfogruppe, zu binden vermögen, und die in den Bolegschen Ölen sich findenden oxydierten Harzsäuren auch erheblich mehr Alkali aufnehmen, als einer einbasischen oder einatomigen Säure entspricht. Man muß in diesem Fall nach Marcusson neben der Menge der an Alkali im ursprünglichen Öl gebunden gewesenen Fettsäure F_s, die sich aus der Differenz der nach d 1 ermittelten Gesamtfettsäure und der ursprünglich vorhanden gewesenen freien Fettsäure ergibt, das gesamte an Fettsäure gebundene Alkali A durch Veraschung und Umrechnung der erhaltenen Carbonate auf das Metall berechnen. Aus diesem wird alsdann durch Addition von A zu F_s die ursprünglich vorhanden gewesene Seifenmenge berechnet.

Beispiel für d 2:

Die als freie Fettsäure vorhanden gewesene Säure F_f entspreche einer Säurezahl S = 10.

Die freien und an Basen gebunden gewesenen Fettsäuren, welche nach c abgeschieden worden waren und insgesamt 15 g wiegen, entsprechen zusammen einer Säurezahl $S_1 = 30$.

Dann entfallen auf die freie Säure $\frac{15 \, . \, 10}{30} = 5$ g und auf F_s mithin 10 g.

Sind ferner 2 g Alkali, als Metall berechnet, gefunden worden, so sind etwa 10 + 2 g = 12 g Seife vorhanden gewesen.

Um sich darüber zu entscheiden, ob man das einfachere titrimetrische Verfahren d 1 oder das etwas kompliziertere gewichtsanalytische Verfahren d2 anwendet, ist es natürlich erforderlich, die abgeschiedenen Fettsäuren als Ölsäure, Harzsäure oder Fettschwefelsäure vor Ausführung des einen oder anderen Verfahrens zu kennzeichnen.

Hierbei ist zu beachten, daß Ölsäure flüssig ist, spez. Gew. < 1, Jodzahl 90 und Molekulargewicht 282 hat.

Fettschwefelsäuren haben hohen Schwefelgehalt, scheiden sich, sofern sie in größerer Menge vorhanden sind, beim Ansäuern ihrer Lösung mit Mineralsäuren als schwere Öle am Boden ab und bilden für sich ohne Basenzusatz haltbare Emulsionen.

Harzsäuren sind harzartig zähe oder sehr dickflüssig klebrig und haben spez. Gew. > 1.

In einem mit Wasser emulgierbaren sog. wasserlöslichen, in Wirklichkeit aber nicht völlig löslichen Öl, welches als Bohröl benutzt wurde, wurden 78 Proz. Mineralschmieröl (hell), 9,8 Proz. Gesamtfettsäure, hiervon 9,1 Proz. an Basen gebunden und 0,8 Proz. freie Fettsäure, sowie 11,1 Proz. unter 100° siedende Bestandteile (Benzin und Alkohol) gefunden.

Öle, Fette und Wachse.

Von

Dr. J. Lewkowitsch.

Systematik der Öle, Fette und Wachse.

Die Öle, Fette und Wachse, welche das Rohmaterial der Fett- und Ölindustrien bilden, finden sich in den Pflanzen und Tieren fertig gebildet vor. Chemisch unterscheiden sich die Öle und Fette von den Wachsen dadurch, daß erstere Glycerinester der Fettsäuren darstellen, während letztere als Fettsäureester einwertiger Alkohole anzusehen sind. Hiernach ist es leicht, auf chemischem Wege Öle und Fette von Wachsen, und zwar durch den Nachweis von Glycerin, zu unterscheiden. In der Natur kommen anscheinend nur die Triglyceride vor; die Mono- und Diglyceride treten als Produkte einer sekundären Reaktion, die wir als eine natürliche Hydrolyse ansehen können, auf. Uns interessieren hier nur die Triglyceride. Da die natürlichen Öle und Fette ein kompliziertes Gewirr der verschiedensten Triglyceride darstellen, und zwar nicht nur der einfachen Triglyceride — die also nur die Radikale einer einzigen Fettsäure enthalten —, sondern auch der gemischten Triglyceride, in welchen die Säureradikale verschiedener Fettsäuren an einen Glycerinrest gebunden sind, so ist an eine erschöpfende Analyse, wie sie etwa in der Mineralanalyse angewendet wird, nicht zu denken. Dies ist aber auch nicht erforderlich, da wir bei Zugrundelegung eines systematischen Untersuchungsganges in den meisten Fällen imstande sind, ein gegebenes Öl, Fett oder Wachs zu identifizieren und festzustellen — was in der technischen Analyse von größter Wichtigkeit ist — ob die Probe rein oder verfälscht ist.

Es ist auch möglich, mit Hilfe der unten beschriebenen Methoden ein Gemisch von zwei oder mehreren Ölen und Fetten zu identifizieren und annähernd die Mengenverhältnisse der einzelnen Öle und Fette festzustellen. Je größer die Anzahl der Komponenten eines Gemisches ist, um so schwieriger wird natürlich die Untersuchung. Wenn man jedoch auf streng logischer Basis vorgeht und die unten beschriebenen Methoden in geeigneter Weise kombiniert, ist es in vielen Fällen möglich, mit einer für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit die Zusammensetzung eines anfänglich unentwirrbar erscheinenden Gemisches zu ermitteln.

Da sämtlichen Ölen und Fetten als gemeinsamer Bestandteil das Glycerin zukommt, so kann eine Verschiedenheit der einzelnen Glyceride nur auf einer Verschiedenheit der **Fettsäuren** beruhen, wenn wir vorläufig von den feineren, bisher noch wenig erforschten Unterschieden absehen, die durch die Isomerieverhältnisse der gemischten Glyceride bedingt werden. Hieraus folgt, daß neben der Prüfung der Öle und Fette selbst die Untersuchung der **Fettsäuren** eine wichtige Rolle spielen muß.

Bei den Wachsen, deren alkoholischer Bestandteil, im Gegensatz zu Glycerin, im Wasser unlöslich ist, hat die Untersuchung des alkoholischen Anteils erhöhte Wichtigkeit. In der Praxis wird dieser alkoholische Bestandteil mit dem Namen „Unverseifbares" bezeichnet, obwohl dieser Ausdruck — im Gegensatz zu Verseifbarem — nicht nur die Alkohole, sondern auch nicht verseifbare Öle, wie Mineralöle, Harzöle, Teeröle, einschließt. Streng genommen sind nur die Fettsäuren selbst völlig verseifbar, d. h. überführbar in Seifen. Da aber Glycerin, welches an sich „unverseifbar" ist, in Wasser löslich ist (im Gegensatz zu den Alkoholen der Wachse und zu den Mineralölen usw.), werden im technischen Sinne auch die Glyceride selbst als vollständig verseifbar bezeichnet.

Eine sachgemäße Untersuchung wird sich daher zunächst auf die Öle, Fette und Wachse selbst, dann auf die Untersuchung der Fettsäuren und schließlich auf die Prüfung des Unverseifbaren erstrecken.

Untersuchung der Öle, Fette und Wachse.

Die Untersuchung der natürlichen Öle und Fette wird mittels physikalischer und chemischer Methoden ausgeführt.

A. Physikalische Methoden.

Vorläufige Anhaltspunkte gewähren die **Farbe**, die **Konsistenz** und auch der **Geruch** und **Geschmack**. Die **Farbe** gibt besonders bei den **festen Fetten** eine Andeutung für die vorläufige Erkennung einiger Individuen, wie z. B. von rohem Palmöl und Aouaraöl. Die **Konsistenz** bei gewöhnlicher Temperatur verhilft zu einer raschen Beurteilung, ob eine Probe zu den flüssigen Fetten (Ölen) oder festen Fetten gehört. **Geruch** und **Geschmack** kennzeichnen die Öle der Seetiere. Bei anderen technischen Ölen und Fetten geben diese organoleptischen Methoden nur dem Geübten geeignete Fingerzeige, denn sie erfordern eine Erfahrung, die dem Handelschemiker nicht immer zur Verfügung steht, deren Erwerbung aber nicht dringend genug angeraten werden kann. Bei der Beurteilung von Speiseölen und Speisefetten müssen Geruch und Geschmack als ausschlaggebende Momente angesehen werden.

Von Wichtigkeit sind die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes (namentlich der Fettsäuren) und

des Brechungsexponenten. Untergeordnetere Bedeutung haben die Bestimmung der Viskosität, des optischen Drehungsvermögens und die Löslichkeitsbestimmung.

I. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht der flüssigen Öle und Wachse wird mittels Aräometers, Pyknometers oder der hydrostatischen Wage bestimmt. Es ist ratsam, die Bestimmung bei der Normaltemperatur von 15° C (oder, wie es zumeist in England und Amerika geschieht, bei 15,5° [= 60° F]) auszuführen, da die meisten der in der Literatur verzeichneten Beobachtungen bei dieser Temperatur gemacht worden sind und somit als Vergleichsmaterial herangezogen werden können. Ist es jedoch unmöglich, bei dieser Temperatur die Bestimmung auszuführen, so bringt man für je 1° eine Korrektur von ± 0,00064 an. Häufig wird die Bestimmung bei höheren Temperaturen ausgeführt, z. B. bei dem Siedepunkte des Wassers. In solchen Fällen benütze man das Sprengelsche Pyknometer (Fig. 128). Man füllt das Sprengelsche Rohr mit dem Fette, indem man das Ansatzrohr *b* in das Öl taucht und mittels eines an *a* angesetzten Gummischlauches einsaugt. Man hängt dann das Rohr so tief als möglich in ein mit Wasser gefülltes Becherglas ein, das über der Flamme zum Sieden erhitzt wird. Das Öl dehnt sich im Sprengelschen Rohr in der Richtung des geringsten Widerstandes nach *a* aus, so daß das Seitenröhrchen *a* immer voll bleibt. Befindet sich der Flüssigkeitsmeniskus jenseits *m*, so nimmt man den Überschuß mittels eines Filtrierpapierröllchens bei *a* ab. Ist etwa zu wenig Öl in dem Rohre, so bringt man einen Tropfen des Fettes mittels eines Glasstabes an *a*, wodurch etwas Flüssigkeit in das Rohr durch Kapillarattraktion eingesaugt wird. Das spezifische Gewicht der Substanz bezieht man auf Wasser von der gleichen Temperatur; hierzu wiederholt man den Versuch mit Wasser. Jedenfalls ist aber bei allen spezifischen Gewichtsbestimmungen genau anzugeben, auf welche Wassertemperatur sich das spezifische Gewicht bezieht.



Fig. 128.

Bei festen Fetten wird gewöhnlich das spezifische Gewicht bei 100° in der eben beschriebenen Weise bestimmt. Bei Bienenwachs verfährt man meistens in folgender Weise: Man schmilzt das Wachs auf einem Uhrglase (auf dem Wasserbade), läßt allmählich erstarren und schneidet kleine Stücke aus der Masse heraus. Diese werden mit einem nassen Pinsel behufs Entfernung von Luftblasen abgestrichen und sorgfältig mittels einer Pinzette in verdünnten Alkohol gebracht, der durch

Zusatz von Wasser oder Alkohol, je nach Erfordernis, auf eine solche Dichte gebracht wird, daß die Wachsstücke gerade darin schwimmen. Man filtriert den Alkohol ab und bestimmt sein spezifisches Gewicht, welches nun das spezifische Gewicht des Wachses ist.

Im allgemeinen läßt sich aus der spezifischen Gewichtsbestimmung geringe Information über die Natur einer vorliegenden Probe gewinnen. Man ist jedoch imstande, einerseits die flüssigen Wachse an ihrem niedrigen spezifischen Gewichte und andererseits Rizinusöl an seinem hohen spezifischen Gewichte zu erkennen. Die spezifische Gewichtszahl liefert auch häufig Fingerzeige für das Vorliegen einer Verfälschung oder dient als Bestätigung von Schlüssen, die aus den unten zu beschreibenden Methoden hergeleitet werden können. In den unten (S. 700 ff.) folgenden Tabellen finden sich die spezifischen Gewichte der am häufigsten vorkommenden Öle, Fette und Wachse verzeichnet.

II. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Die Fette und Wachse haben keinen scharfen Schmelzpunkt, wie er bei reinen chemischen Substanzen im Kapillarrohr beobachtet wird. Daher schmelzen auch die Fette, wenn man sie in der üblichen Weise im Kapillarrohr untersucht, innerhalb mehrerer Grade, indem zunächst ein Erweichen eintritt, dann ein Schmelzen am Rande, wobei die Substanz durchscheinend wird, bis sie zuletzt vollständig geschmolzen erscheint. Infolgedessen herrscht eine gewisse Unsicherheit darüber, welche Temperatur als Schmelzpunkt anzunehmen ist. Einige Chemiker bezeichnen als Schmelzpunkt diejenige Temperatur, bei welcher das Fett erweicht, so daß es durch den hydrostatischen Druck des Wassers in die Höhe getrieben wird, wenn es in einem beiderseits offenen Röhrchen in Wasser eingesenkt wird. Andere wieder betrachten diejenige Temperatur als Schmelzpunkt, bei welcher das Fett so weit erweicht ist, daß es von einer in das zuvor geschmolzene Fett eingetauchten Quecksilberthermometerkugel gerade abtropft. Da im Handel verschiedene Methoden noch gebräuchlich sind, ist es durchaus erforderlich, stets anzugeben, nach welcher Methode die Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt worden ist.

Es muß ferner beachtet werden, daß eine frisch geschmolzene Probe nicht den richtigen Schmelzpunkt anzeigt, und daß es durchaus erforderlich ist, eine Probe 24 Stunden nach dem Schmelzen ruhen zu lassen, ehe der Schmelzpunkt bestimmt wird.

Die folgenden Methoden sind noch bei Kontraktabschlüssen im Gebrauch:

Die Pohlsche Methode besteht darin, daß man die Kugel eines Thermometers in die geschmolzene Substanz eintaucht, so daß sie einen dünnen Überzug auf dem Glase bildet. Das Thermometer wird alsdann nach 1—2 Tagen in einem weiten Reagenzglase mittels eines Korkes so befestigt, daß die Kugel 1,25 cm vom Boden absteht. Das Reagenzglas wird in einem Wasserbade erhitzt und diejenige Tempe-

ratur als Schmelzpunkt angesehen, bei welcher sich ein Tropfen unten am Thermometer ansammelt. Dieser Methode ist seitens Ubbelohde größere Präzision verliehen worden durch Einführung eines Spezial-Thermometers (S. 650), an dessen unterem Ende ein kleines mit einem Loche versehenes Glasgefäß angefügt wird. Die Temperatur, bei welcher das Fett erweicht, kann an der Tropfenbildung erkannt und die Schmelzpunktstemperatur beim Abtropfen abgelesen werden. Bisher liegt jedoch keine Vereinbarung über die Benutzung dieses immerhin kostspieligen Apparates vor.

Eine bessere Methode ist die von Redwood eingeführte, die in der folgenden Form bei genügend festen Fetten gute Resultate gibt. Man bringt ein etwas größeres Stück des nicht kurz zuvor geschmolzenen Fettes auf die Oberfläche blanken Quecksilbers, welches in einer Schale über einem Becherglase langsam erwärmt wird. Diejenige Temperatur, bei welcher das Fett sich auf der Quecksilberoberfläche ausbreitet, wird als der Schmelzpunkt angesehen.

Die Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr wird häufig angewandt. Da in diesem die oben erwähnten Erscheinungen des Erweichens, Durchscheinendwerdens und schließlichen Schmelzens deutlich wahrnehmbar sind, so wird gewöhnlich der Anfangspunkt und Endpunkt des Schmelzens angegeben.

Die Schmelzpunktsbestimmung ist nur von Bedeutung bei „Winterölen“ und Schokoladefetten.

Von viel größerer Bedeutung ist der Erstarrungspunkt der Fettsäuren oder, wie er im Handel genannt wird, der „Titer“. Hierzu müssen zunächst die Fettsäuren dargestellt und nach der im nächsten Kapitel (vgl. S. 730) ausführlich zu beschreibenden Methode untersucht werden.

III. Bestimmung des Brechungsvermögens.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens, welche durch die Einführung des Oleorefraktometers von Amagat u. Jean und besonders durch die Konstruktion des Zeißschen Butterrefraktometers außerordentlich erleichtert worden ist, bildet eine der einfachsten und wichtigsten Vorproben bei der Untersuchung der Öle und Fette, namentlich aber bei der Untersuchung des Butterfettes und des Schweineschmalzes. Den unberechtigten Einwänden älterer Beobachter gegen die Zuverlässigkeit der refraktometrischen Methode ist dank der leichten und raschen Ausführbarkeit der Untersuchung mittels des Butterrefraktom ters, wie viele Veröffentlichungen beweisen, eine Überschätzung gefolgt, vor welcher hier ausdrücklich gewarnt werden muß. Namentlich sind vielfach bei der Untersuchung des Butterfettes Schlüsse gezogen worden, welche einer Berechtigung entbehren. Mittels eines Blickes durch das Instrument ist man imstande, zu entscheiden, ob ein Butterfett eine grobe Verfälschung erlitten hat. Wenn jedoch nur wenig abweichende Zahlen oder selbst sogenannte „Normalzahlen“ erhalten werden, so ist dies noch

kein Beweis für die Reinheit eines Butterfettes, denn es lassen sich leicht (Gemische von Margarine und Kokosnußöl) herstellen, die den Brechungsexponenten eines normalen Butterfettes zeigen. Selbst wenn außerhalb der Normalzahlen fallende Werte erhalten werden, so liegt hierin noch nicht der Beweis für eine Verfälschung, da an sogenannten abnormen Buttersorten oft refraktometrische Zahlen erhalten werden, die von den Normen beträchtlich abweichen. Es ist daher der refraktometrischen Beobachtung nur der Wert einer — allerdings sehr wichtigen — Vorprobe zuzumessen. Es wäre völlig falsch, auf Grund dieser Methode allein Öle und Fette identifizieren zu wollen.

Im allgemeinen besteht eine gewisse Korrelation zwischen den Brechungsexponenten und der Jodzahl, wie aus den S. 700 ff. gegebenen Tabellen, in welchen die refraktometrischen Werte der wichtigsten Öle und Fette zusammengestellt sind, ersichtlich ist.

Die Beschreibung des Butterrefraktometers in der jetzt üblichen Form und des Arbeitens mit demselben sei nach den „Offiziellen Bestimmungen über die chemische Untersuchung von Butter, Margarinefett, Schweineschmalz usw." ausführlich wiedergegeben.

„Die wesentlichen Teile des Butterrefraktometers sind zwei Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der beiden Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, so daß die beiden freien Glasflächen der Prismen aufeinander gelegt und voneinander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; läßt man warmes Wasser hindurchfließen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das innere Gehäuse ist eine Metallhülse für ein Thermometer *M* angesetzt, dessen Quecksilbergefäß bis in das Gehäuse reicht. *K* ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingeteilte Skala angebracht ist; *J* ist ein Quecksilberspiegel, mit dessen Hilfe die Prismen und die Skala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Fig. 129 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer T_1 und einem sogenannten Thermoregulator S_1 mit Gasbrenner B_1 versehen. Der Rohrstutzen A_1 steht durch einen Gummischlauch mit einem ½ bis 1 m höher stehenden Gefäße C_1 mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn E_1. Vor Anheizung des Kessels läßt man ihn durch Öffnen des Quetschhahns E_1 voll Wasser fließen, schließt dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück G_1 mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei B_1. Durch Drehen an der Schraube P_1 reguliert man den Gaszufluß zu dem Brenner B_1 ein für allemal in der Weise, daß die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Einrichtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, daß man das hochstehende Gefäß C_1 mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittel-

bar mit dem Schlauchstücke D des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fließen läßt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefäße C_1 bis auf 40° gesunken ist, muß es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter bzw. von Schweineschmalz eingerichtete Einteilung. An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett bzw. Schweineschmalz erfahrungsgemäß bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

a) Aufstellung des Refraktometers in Verbindung mit der Heizvorrichtung.

Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr, sondern die Fußplatte anfaßt, und stellt es so auf, daß man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

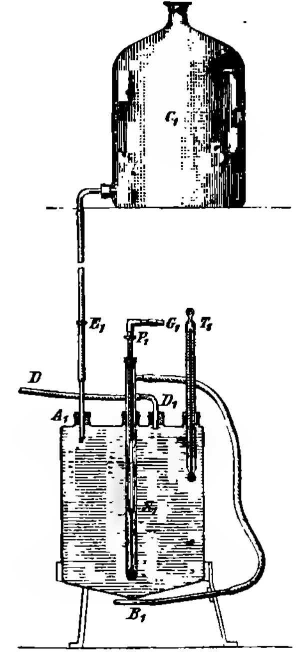


Fig. 129.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse des Refraktometers (Fig. 130) angebrachte Schlauchstück mit dem Rohrstutzen D_1 des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück einen Gummischlauch, den man zu einem tiefer stehenden leeren Gefäß oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn E_1 und läßt aus dem Gefäß C_1 (Fig. 129) Wasser in den Heizkessel fließen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittels des Gummischlauchs durch das Schlauchstück D in das Prismengehäuse B, von hier aus durch den in der Fig. 130 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse gedrängt und fließt durch die Metallhülse des Thermometers, den Stutzen und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäß des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluß zu dem Heizkessel so, daß das aus *E* austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfließt, und daß bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

b) Aufbringen des Öles oder Fettes auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl.

Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift *F* (Fig. 130) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis

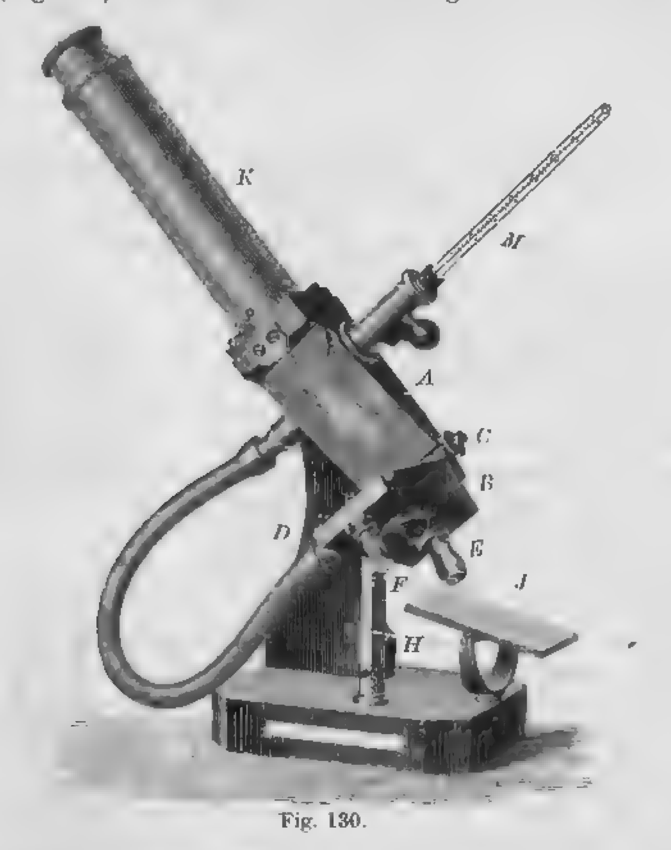


Fig. 130.

Anschlag erfolgt; dann läßt sich die eine Hälfte des Gehäuses zur Seite legen. Die Stütze *H* hält *B* in derin Abbildung 130 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, daß die freiliegende Fläche des Glasprismas *B* annähernd horizontal liegt, bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabes drei Tropfen des filtrierten Öles (oder geschmolzenen Butterfettes usw.) auf die Prismenfläche, verteilt das Fett mit dem Glasstäbchen so, daß die ganze Glasfläche davon

benetzt ist, und schließt dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Teil B an A an und führt den Stift durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Teil B am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und gibt dem Spiegel eine solche Stellung, daß die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muß. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohrs so ein, daß man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Fettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen, so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40^0 umzurechnen, daß für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40^0 zeigt, 0,55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40^0 zeigt, 0,55 Teilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Einteilung zieht man die an diesem Thermometer abgelesene Refraktometerzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44,5, am Thermometer aber $46{,}7^0$ abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes $44{,}5 - 46{,}7 = -2{,}2$.

c) Reinigung des Refraktometers.

Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrierpapier, wenn nötig, unter Benutzung von etwas Äther.

d) Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer darauf zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit[1]). Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, läßt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fließen (man heizt also in diesem

[1]) Diese ist von der Firma Carl Zeiß in Jena zu beziehen.

Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muß die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25° C	71.2	16° C	76,7
24° „	71,8	15° „	77,3
23° „	72,4	14° „	77,9
22° „	73,0	13° „	78,6
21° „	73,6	12° „	79.2
20° „	74.3	11° „	79,8
19° „	74,9	10° „	80,4
18° „	75,5	9° „	81.0
17° „	76,1	8° „	81.6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung mit Hilfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen."

Die Skalenteile des Refraktometers entsprechen folgenden Brechungsexponenten:

Skalenteile	Brechungsexponent	Differenz
0	1,4220	
		0,0080
10	1,4300	
		0,0077
20	1,4377	
		0,0075
30	1,4452	
		0,0072
40	1,4524	
		0,0069
50	1,4593	
		0,0066
60	1,4659	
		0,0064
70	1,4723	
		0,0060
80	1,4783	
		0,0057
90	1,4840	
		0,0055
100	1,4895	

Die dazwischen liegenden Werte sind durch Interpolation leicht zu berechnen.

Die Refraktometer neuester Konstruktion sind mit einer Mikrometerschraube versehen, welche eine genauere Schätzung von Zehntelgraden erlaubt.

IV. Die Bestimmung der Viskosität

wird mit einem der bekannten Viskosimeter ausgeführt, und zwar ist in Deutschland das Englersche Viskosimeter allgemein eingeführt, während in England der Redwoodsche und in Amerika der Sayboltsche Apparat im Gebrauch sind. Betreffs der Beschreibung dieser Apparate

und der Ausführung der Bestimmungen vgl. S. 588 ff. Von Wichtigkeit ist diese Bestimmung nur bei denjenigen Ölen, die zu Schmierzwecken dienen, wie z. B. Rüböle, geblasene Öle.

V. Löslichkeitsbestimmungen

sind von nur untergeordneter Bedeutung, da fast sämtliche Fette in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Nur Rizinusöl bildet eine Ausnahme infolge seiner Löslichkeit in Alkohol und seiner Schwerlöslichkeit in Petroleumkohlenwasserstoffen. Diese Ausnahmestellung kann zur Identifizierung des Rizinusöles und zur Unterscheidung desselben von anderen Ölen herangezogen werden.

VI. Das optische Drehungsvermögen

wird in der Handelsanalyse nur selten bestimmt. Tatsächlich dürfte es gegenwärtig nur zur Identifizierung von Stillingiaöl und der Öle der Chaulmugraölgruppe benutzt werden, sowie auch zur Bestätigung des Vorhandenseins von Harzölen in fetten Ölen.

B. Chemische Methoden.

Die hauptsächlichsten chemischen Methoden, die in der technischen Analyse angewendet werden, bezwecken die Ermittelung gewisser Zahlenwerte, die von der Natur der in den Ölen und Fetten sowie auch in Wachsen vorkommenden Fettsäuren abhängen. Da diese Zahlen ein Maß der vorhandenen Mengen einzelner Fettsäuren oder Fettsäuregruppen bieten, ohne jedoch ihre absolute Menge anzugeben, so sind diese Methoden mit dem passenden Namen quantitative Reaktionen belegt worden.

Außer diesen quantitativen Reaktionen besitzen wir noch eine Anzahl von Prüfungsmethoden, die ich unter dem Namen „qualitative Methoden" zusammenfasse.

I. Quantitative Methoden.

Die Zahlenwerte, die mittels der quantitativen Methoden ermittellt werden, teile ich in zwei Klassen ein[1]).

a) Kennziffern, d. h. diejenigen Zahlen, die für die Natur eines Öles, Fettes oder Wachses charakteristisch sind und daher zur Identifizierung einer gegebenen Probe dienen.

b) Variabele, d. h. diejenigen Zahlen, welche ein Mittel liefern, die Qualität eines Produktes zu beurteilen, da diese Zahlen von der

---

[1]) Der von Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Braunschweig 1905, Bd. I, S. 244, ursprünglich angewandte Ausdruck „Konstante" wird besser durch „Kennziffer" (englisch „Characteristic") ersetzt, da der Ausdruck „Konstante" viel zu wörtlich gedeutet wurde.

Art der Reinigung des Rohproduktes, dem Alter, der Ranzidität und anderen Umständen abhängen.

Eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Klassen nimmt die Acetylzahl ein, indem sie bald als Kennziffer, bald als Variabele anzusehen ist.

a) Kennziffern.

Die folgenden Kennziffern, in der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit aufgezählt, werden hier betrachtet werden.

1. Die Verseifungszahl.
2. Die Jodzahl.
3. Die Reichertsche (Reichert-Meißlsche, Reichert-Wollnysche) Zahl.

1. Bestimmung der Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl (Köttstorferzahl) gibt die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat an, welche für die Verseifung von 1 g Fett oder Wachs erforderlich ist.

Die Verseifungszahl wird in folgender Weise bestimmt: Man wägt in einem 150—200 ccm fassenden Kolben aus gutem Glase 1,5 bis 2,0 g des filtrierten Fettes oder Wachses ab und setzt 25 ccm einer annähernd halbnormalen alkoholischen Kalilauge zu. Die Lauge wird am besten mittels einer Vollpipette abgemessen, welche man stets, sowohl beim wirklichen Versuche als auch beim blinden Versuche, in genau gleicher Weise auslaufen läßt. Man verbindet den Kolben mit einem Kühlrohr oder einem Rückflußkühler und erwärmt auf dem kochenden Wasserbade oder über einem kleinen Flämmchen, so daß der Alkohol in leichtes Sieden gerät. Von Zeit zu Zeit schwenkt man den Kolbeninhalt um, solange noch am Boden eine Ölschicht bemerkbar ist. Nach einer halben Stunde ist in den weitaus meisten Fällen die Verseifung beendet; nur bei den Wachsen (s. S. 740) ist es erforderlich, stärksten Alkohol anzuwenden und mindestens eine Stunde lang über der freien Flamme zu kochen. (Je stärker der Alkohol, der zur Darstellung der alkoholischen Kalilauge benutzt wurde, ist, desto rascher findet die Verseifung statt. Es ist nicht ratsam, schwächeren Alkohol als 96 proz. zu verwenden.) Alsdann wird 1 ccm einer einprozentigen alkoholischen Phenolphtaleinlösung zugesetzt und der Überschuß des Kalis mit halbnormaler Salzsäurelösung zurücktitriert. Gleichzeitig stellt man einen blinden Versuch in genau derselben Weise mit 25 ccm der alkoholischen Kalilösung an. Die Differenz der in den beiden Versuchen verbrauchten Säure entspricht der von den Fettsäuren gebundenen Menge Kalihydrats.

Beispiel.

1,6775 g Schweinefett wurden mit 25 ccm einer alkoholischen Kalilauge verseift, welche 24,6 ccm halbnormaler Salzsäure entsprachen. Zum Zurücktitrieren wurden 12,95 ccm halbnormaler Salzsäure, also zur Sättigung der Fettsäuren 24,60 — 12,95 = 11,65 ccm verbraucht.

Daher wurden verbraucht

$$\frac{11{,}65 \times 0{,}0561}{2} = 326{,}78 \text{ mg KOH},$$

also für 1 g Schweinefett

$$\frac{326{,}78}{1{,}6775} = 194{,}8 \text{ mg KOH}.$$

Die Verseifungszahl der Probe ist daher 194,8.

Die von Henriques vorgeschlagene „kalte Verseifung" ist nur bei der Untersuchung von „Faktis" der oben beschriebenen Methode vorzuziehen. Es sei daher auf den Abschnitt „Kautschuk" verwiesen.

Die Verseifungszahlen der meisten Öle und Fette liegen in der Nähe von 195, und das mittlere Molekulargewicht der darin vorkommenden Fettsäuren (s. S. 687) ist daher etwa 276. Die Öle der Rübölgruppe zeichnen sich jedoch durch eine niedrigere Verseifungszahl — etwa 175 — aus, da diese Öle beträchtliche Mengen von Erucasäure enthalten, deren Molekulargewicht 338 ist. Andererseits haben Öle und Fette, welche eine beträchtlichere Menge von flüchtigen Fettsäuren enthalten, eine höhere Verseifungszahl als 195. So liegt die Verseifungszahl des Butterfettes bei 227. Fette, welche beträchtliche Mengen von Myristin oder Laurin enthalten, besitzen noch höhere Verseifungszahlen, so steigen die Verseifungszahlen der zur Kokusnußölgruppe gehörenden Fette sogar bis 240—260 an.

Die Verseifungszahlen der Wachse liegen bei weitem niedriger als die der Öle und Fette, und zwar zumeist zwischen 80 und 136. Es ist also möglich, durch Bestimmung der Verseifungszahl allein zunächst die Wachse (flüssige und feste), ferner die Öle der Rübölgruppe sowie auch Butterfett und die zur Kokosnußölgruppe gehörenden Öle zu erkennen. Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die zur Untersuchung vorliegenden Proben vernachlässigenswerte Mengen unverseifbarer Öle enthalten, da letztere natürlich die Verseifungszahl herabdrücken.

Über den Einfluß freier Fettsäuren in einem Fette auf die Verseifungszahl vgl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, S. 253.

2. Bestimmung der Jodzahl.

Die Jodzahl gibt die Menge von Jodchlorid, ausgedrückt in Prozenten von Jod, an, welche ein Fett oder Wachs zu addieren vermag. Die Jodzahl ist ein Maß der vorhandenen ungesättigten Fettsäuren, da diese Säuren, sowohl in der Form ihrer Glyceride als auch freier Fettsäuren, für jedes Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome 1 Molekül Jodchlorid, entsprechend 2 Atomen Jod, zu addieren imstande sind.

Die Bestimmung der Jodzahl ist von v. Hübl in die Fettanalyse eingeführt worden und wird entweder in der ursprünglich von ihm vor-

geschriebenen Weise oder nach der Wijsschen Modifikation ausgeführt. Auf Grund mehrjähriger Erfahrung kann ich die letztere Methode als die schnellere und zuverlässigere empfehlen. Da jedoch die Wijssche Methode sich noch nicht so rasch eingebürgert hat, als sie tatsächlich verdient, sollen hier beide Methoden beschrieben werden.

Hüblsche Methode. Man bringt 0,15—0,18 g eines trocknenden Öles oder eines Öles der Seetiere, 0,2—0,3 g eines halbtrocknenden Öles, 0,3—0,4 g eines nichttrocknenden Öles und 0,8—1,0 eines festen Fettes in eine 500—800 ccm haltende, mit einem gutschließenden Stopfen versehene Glasflasche. Das Abwägen geschieht am besten in einem Wägegläschen, dessen Kork mit einer Bürettenspitze versehen ist, so daß man eine bestimmte Anzahl Tropfen des Öles oder des zuvor geschmolzenen Fettes mit Hilfe eines angesetzten Gummischlauches herausnehmen kann. Einige Übung gestattet, an der Anzahl der Tropfen das Gewicht bis auf Zentigramme im voraus zu erkennen. Man setzt nun 10 ccm reines Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff hinzu, bringt die Substanz, wenn erforderlich, durch leichtes Erwärmen in Lösung und setzt aus einer Vollpipette 25 ccm einer Jodchloridlösung hinzu, die wie folgt bereitet wird: 25 g reines Jod einerseits und 30 g Quecksilberchlorid andererseits werden in je 500 ccm 95 proz. Alkohols gelöst. Diese Lösungen werden getrennt aufbewahrt; die für einen Versuch erforderliche Menge muß 24 Stunden zuvor durch Vermischen gleicher Volumina hergestellt werden. Das Gemisch darf nicht sofort benutzt werden, da die Jodchloridlösung unmittelbar nach der Bereitung ihren Titer rasch ändert.

Obwohl selbst nach 24stündigem Stehen das Gemisch seinen Titer langsam verändert, bleibt er doch während der Dauer des Versuches hinreichend konstant.

Um etwaigen Verlust an Jod durch Verflüchtigung zu vermeiden, ist es ratsam, den Glasstopfen mit einer konzentrierten Kaliumjodidlösung anzufeuchten. Beim Umschwenken muß man eine klare Lösung erhalten, sonst muß mehr Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt werden. Man stellt alsdann die Flasche an einen vor Licht geschützten Ort. Gleichzeitig wird ein „blinder Versuch" angesetzt, in welchem genau dieselbe Menge Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Jodchloridlösung zur Verwendung kommt; diese Lösung dient zur Titerstellung. Nach etwa 2 Stunden muß die Flüssigkeit noch eine tiefbraune Farbe haben, andernfalls enthält sie zu wenig Jod, und eine weitere Quantität von 25 ccm der Jodchloridlösung muß zugesetzt werden. Während dieser ersten beiden Stunden wird die Hauptmenge des Jodchlorids absorbiert; alsdann wird die Reaktion träger. Sie darf jedoch nicht als beendet betrachtet werden vor Ablauf von 6—8 Stunden bei festen Fetten und nichttrocknenden Ölen, und von 12—18 Stunden bei trocknenden Ölen und Ölen der Seetiere. Bei halbtrocknenden Ölen gestatte man 8—10 Stunden für Vollendung der Reaktion.

Nach Verlauf der erforderlichen Anzahl von Stunden setzt man 20 ccm einer 10proz. Kaliumjodidlösung hinzu, schüttelt um und fügt

400 ccm Wasser hinzu. Sollte sich hierbei ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid ausscheiden, so muß man mehr Kaliumjodidlösung hinzusetzen. Der Überschuß des freien Jods wird nun zurücktitriert durch Einlaufenlassen einer genau titrierten etwa $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung, deren Titer nach der Volhardschen Methode mittels Kaliumpermanganat (vgl. Bd. I, S. 134) bestimmt worden ist, wobei man den Flascheninhalt durch Umschwenken in rotierende Bewegung versetzt, so daß das freie Jod, welches in dem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, wieder in die wäßrige Lösung übergeht. Wenn die anfangs tiefbraune Farbe verblaßt ist, setzt man einige Tropfen Stärkelösung hinzu und bringt die Titration zu Ende. In genau derselben Weise wird das Jod in dem blinden Versuche gemessen. Die Differenz zwischen den beiden Resultaten entspricht der Menge des addierten Jodchlorids, welches auf Prozente Jod umgerechnet wird[1]).

Beispiel.

0,3394 g Schweinefett wurden mit 25 ccm Jodchloridlösung versetzt, die im „blinden Versuche" 60,9 ccm einer Natriumsulfatlösung verbrauchte, von welcher 16,45 ccm genau 0,2 g Jod äquivalent waren. Zum Rücktitrieren des Jodüberschusses wurden verbraucht 39,6 ccm Thiosulfatlösung; daher entspricht die absorbierte Menge von Jod: 60,9—39,6 = 21,3 ccm Thiosulfatlösung. Da 16,45 ccm Thiosulfatlösung 0,2 g Jod entsprechen, so sind $\frac{0,2 \times 21,3}{16,45} = 0,2589$ g Jod absorbiert worden. Daher absorbieren 100 g Schweinefett $\frac{0,2589 \times 100}{0,3394} =$ 76,28 g Jod. Die Jodzahl der Probe ist daher 76,28.

Betreffs der Theorie der komplizierten Vorgänge, die sich in der Hüblschen Jodchloridlösung abspielen, muß auf Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, S. 268 ff., verwiesen werden.

Wijssche Methode. Man löst einerseits 7,9 g Jodtrichlorid und andererseits 8,7 g Jod in Eisessig auf dem Wasserbade auf, wobei man dafür Sorge trägt, daß keine Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird. (Der Eisessig muß rein sein und darf beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure keinen Stich ins Grüne geben.) Die beiden Lösungen werden in einen Literkolben gegossen und bis zur Marke mit Eisessig aufgefüllt.

In einem Laboratorium, in welchem viele Jodzahlbestimmungen ausgeführt werden, ist es billiger, 13 g Jod in einem Liter Eisessig aufzulösen, den Titer der Lösung mittels Thiosulfat genau zu bestimmen und alsdann gewaschenes und getrocknetes Chlorgas durch die Lösung zu leiten, bis der Titer sich gerade verdoppelt hat. Einige Übung zeigt schon durch den Farbenumschlag der Lösung genau den Zeitpunkt an, wann alles Jod in Jodchlorid übergeführt ist.

---

[1]) Zur raschen Berechnung bediene man sich der Tabelle II S. 31 meines „Laboratoriumbuchs für die Fett- und Ölindustrie", Braunschweig 1902, in welchem die Logarithmen der Quotienten $\frac{0,2}{\text{ccm Thiosulfat}}$ zusammengestellt sind.

Die Jodzahl wird in genau derselben Weise, wie schon erwähnt, mit Hilfe der Wijsschen Lösung bestimmt. Statt Chloroform wende man jedoch Tetrachlorkohlenstoff an, da ersteres häufig Alkohol enthält. Die Wijssche Lösung kann sofort benutzt werden und hält sich monatelang unverändert; so daß es nicht stets nötig ist, einen blinden Versuch anzustellen. Diese Lösung gewährt auch noch den weiteren eminenten Vorteil, daß man die Lösung bei festen Fetten und nicht trocknenden Ölen nur $\frac{1}{2}$ Stunde, bei halbtrocknenden Ölen nur etwa eine Stunde und bei trocknenden Ölen 2 bis 6 Stunden (je nach der Höhe der zu erwartenden Absorption) einwirken zu lassen braucht.

Die Jodzahl ist eine der wichtigsten Kennziffern in der Fettanalyse, da sich sämtliche Öle, Fette und Wachse innerhalb der in den untenstehenden Tabellen angegebenen Klassen in eine natürliche Reihenfolge nach der Größe der Jodzahl bringen lassen, wie ein Blick auf die Tabellen S. 700—707 zeigt.

3. Bestimmung der Reichertschen (Reichert-Meißlschen, Reichert-Wollnyschen) Zahl.

Die Reichertsche (Reichert-Meißlsche, Reichert-Wollnysche) Zahl gibt die Anzahl von Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge an, die zur Neutralisation desjenigen Anteiles der löslichen flüchtigen Fettsäuren erforderlich ist, die man aus 2,5 g (oder 5 g) Fett nach dem Reichertschen Destillationsverfahren erhält.

Reichert, der diese Methode in die Fettanalyse einführte, benutzte 2,5 g Fett: nach Meißl sowie Wollny werden jedoch in den jetzt zumeist üblichen Bestimmungen 5 g Fett verwendet. Die Reichert-Meißlsche oder die Reichert-Wollnysche Zahl ist jedoch nicht das Zweifache der Reichert-Zahl, wie häufig angenommen wird. Es ist erforderlich, stets genau anzugeben, nach welcher Methode man die Analyse ausgeführt hat, da die Zahlen je nach der Arbeitsmethode etwas schwanken. Im allgemeinen kann jedoch gesagt werden, daß die Reichert-Meißlsche Zahl oder Reichert-Wollnysche Zahl das 2,2-fache der Reichert-Zahl ist.

Die Einzelheiten des folgenden Verfahrens (Analyst **1900**, S. 309) sind von einem Komitee des englischen Regierungslaboratoriums und der Society of Public Analysts festgesetzt worden. Es sei deshalb in dieser Form beschrieben, und zwar besonders aus dem Grunde, weil es bei den in — Aussicht stehenden — internationalen Vereinbarungen betreffs der Butteranalyse zu allgemeiner Anwendung gelangen wird.

Reichert-Wollnysches Verfahren. Man bringt 5 g des filtrierten Fettes in einen 300 ccm haltenden Kolben von der in der Figur 131 gezeigten Form. Man setzt alsdann 2 ccm einer Natriumhydratlösung (die durch Auflösung von reinem 98 proz. Natriumhydrat in der gleichen Menge von Wasser dargestellt und unter möglichstem Ausschluß von Kohlensäure der Luft aufbewahrt wird) und 10 ccm etwa 92 proz. Al-

kohol hinzu und erhitzt das Gemisch unter einem Rückflußkühler etwa 15 Minuten lang im siedenden Wasserbade. Der Alkohol wird nun durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbade abgedunstet, bis die Seife trocken geworden ist. Man setzt dann 100 ccm heißes Wasser, welches mindestens 10 Minuten lang zuvor im Sieden erhalten wurde, zu und erwärmt den Kolben, bis die Seife sich gelöst hat. Man trägt nun 40 ccm N.-Schwefelsäure und drei bis vier erbsengroße Bimssteinstückchen ein und verbindet sofort den Kolben mittels des Kugelrohrs mit dem Kühler. Man erwärmt den Kolben auf einer Asbestplatte von 12 cm Durchmesser, die in der Mitte einen Ausschnitt von 5 cm trägt, zunächst über einer kleinen Flamme, um die Fettsäuren zu schmelzen. Wenn letztere klar sind, verstärkt man die Wärmezufuhr und destilliert so, daß innerhalb 30 (28—32) Minuten genau 110 ccm in den Meßkolben übergehen. Das Destillat wird umgeschüttelt, 100 ccm werden abfiltriert, mit 0,5 ccm einer alkoholischen Lösung von Phenolphtalein (1 g in 100 ccm) versetzt und das Filtrat mit $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge (oder Barytlauge) titriert. In genau derselben Weise wird ein „blinder Versuch" mit denselben Reagenzien durchgeführt. Die hierbei verbrauchte Menge von $^1/_{10}$ N.-Alkali darf nicht 0,3 ccm überschreiten. Die beim wirklichen Versuche verbrauchte Menge von $^1/_{10}$ N.-Alkalilösung wird um die beim blinden Versuche benutzte Menge vermindert und mit 1,1 multipliziert.

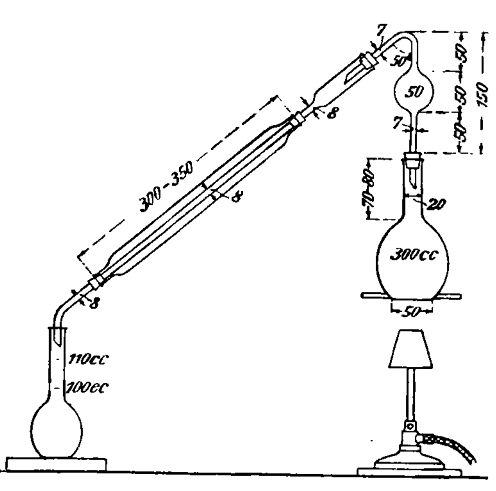


Fig. 131.

Die so gefundene Zahl ist die Reichert - Wollnysche Zahl, mit welcher die Reichert - Meißlsche Zahl nahezu identisch ist. Die Reichert - Meißlsche Zahl der meisten Öle und Fette, nämlich derjenigen, deren Verseifungszahl unter 200 liegt, beträgt weniger als 0,5. Alle Öle und Fette, deren Verseifungszahl 200 überschreitet, haben über 1,0 liegende Reichert - Wollnysche Zahlen.

Die Reichert - Meißlsche Zahl liefert wichtige Aufschlüsse über die Natur eines vorliegenden Öles oder Fettes. So ist Butterfett durch eine Reichert - Wollnysche Zahl von etwa 27—29, die Fette der Kokosnußölgruppe durch eine Reichert - Wollnysche Zahl von 5—8, sowie endlich Delphintran und Meerschweintran durch Reichert - Meißlsche Zahlen von 47—120 charakterisiert (vgl. die S. 700—707 gegebenen Tabellen).

Das Leffmann-Beamsche Verseifungsverfahren, welches seiner Schnelligkeit halber vielfach (z. B. im deutschen Reichsgesundheitsamte) zur Anwendung gelangt, wird meistens dann angewendet, wenn man gleichzeitig die Titrationszahl der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren bestimmt (s. S. 712).

Man löst 100 g Natriumhydrat in 100 ccm Wasser und vermischt 20 ccm dieser Lösung mit 180 ccm reinen konzentrierten Glycerins. 20 ccm dieser Glycerin-Alkalilösung werden mit 5 g des filtrierten Fettes in einen Erlenmeyerkolben gebracht und 2—3 Minuten über freiem Feuer erhitzt, bis das Wasser verjagt ist, und die Flüssigkeit klar geworden ist. Im übrigen verfährt man, wie oben beschrieben.

Bestimmung der Acetylzahl.

Die Acetylzahl gibt die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat an, die zur Neutralisation der bei der Verseifung eines Grammes acetylierten Fettes oder Wachses gebildeten Essigsäure erforderlich ist.

Die Bestimmung der Acetylzahl der Öle und Fette beruht auf dem Prinzipe, daß Glyceride, welche hydroxylierte Fettsäuren enthalten, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid für jede vorhandene alkoholische Hydroxylgruppe eine Acetylgruppe aufnehmen. Der chemische Umsatz besteht also darin, daß das Wasserstoffatom der alkoholischen Hydroxylgruppe (oder -gruppen) durch das Radikal der Essigsäure ersetzt wird.

Die Bestimmung der Acetylzahl wird in der von Lewkowitsch angegebenen Form, wie folgt, ausgeführt: 10 g Öl werden mit der doppelten Menge von Essigsäureanhydrid ein bis zwei Stunden in einem Kolben am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wird dann in ein Becherglas von 1000 ccm Inhalt gegossen, mit 500 bis 600 ccm kochenden Wassers vermischt und eine halbe Stunde lang erhitzt, während ein langsamer Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streicht. Hierdurch wird das Stoßen der Flüssigkeit verhindert. Man läßt dann das Gemisch sich in zwei Schichten scheiden, das Wasser wird abgehebert und die Ölschicht dreimal in derselben Weise mit Wasser ausgekocht. Die letzten Spuren von Essigsäure werden auf diese Weise entfernt, was durch Prüfung mit Lackmuspapier festgestellt wird. Zu langes Waschen verursacht merkbare Hydrolyse des acetylierten Produktes und führt zu einer zu niedrigen Acetylzahl. Das acetylierte Produkt wird hierauf durch ein trockenes Filter im Trockenschrank filtriert.

Etwa 5 g des acetylierten Produktes werden dann durch Kochen mit einer genau abgemessenen Menge alkoholischer Kalilauge verseift, wie unter „Bestimmung der Verseifungszahl" S. 670 beschrieben. Der Alkohol wird abgedunstet, die Seife in Wasser gelöst und so viel Normalschwefelsäure zugesetzt, als der angewandten alkoholischen Kalilauge entspricht. Durch vorsichtiges Erwärmen scheiden sich die Fettsäuren als eine Ölschicht ab, die nun abfiltriert und mit siedendem Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Das Filtrat wird nun mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert. Die Anzahl der verbrauchten

Kubikzentimeter wird mit 56,1 multipliziert und durch das Gewicht der Substanz dividiert. Triglyceride, welche keine hydroxylierten und keine löslichen Fettsäuren enthalten, haben keine Acetylzahl; Triglyceride der hydroxylierten Fettsäuren liefern die von der Theorie verlangten Zahlen, daher ist in diesem Falle die Acetylzahl eine Kennziffer.

Bei Triglyceriden, welche neben hydroxylierten auch noch lösliche Fettsäuren enthalten, würde die wie oben bestimmte Acetylzahl die löslichen Fettsäuren einschließen. Von der in diesem Falle erhaltenen scheinbaren Acetylzahl muß die zur Sättigung der löslichen Fettsäuren verbrauchte Alkalimenge (welche in einem „blinden" Versuche ermittelt werden muß) abgezogen werden, um die wahre Acetylzahl zu erhalten. Auch hier ist die wahre Acetylzahl eine Kennziffer.

In den natürlichen Ölen und Fetten jedoch, welche variierende Mengen freier Fettsäuren und daher auch variierende Mengen von Monoglyceriden und Diglyceriden enthalten, ist die Acetylzahl eine Variabele, da ihre Größe außer von der Anwesenheit der hydroxylierten Säuren auch noch von der Menge der Monoglyceride und Diglyceride abhängt. Ferner enthalten die natürlichen Öle und Fette geringe Mengen freien Alkohole, welche ebenfalls ihre Quota zur Acetylzahl beitragen. Da auch oxydierte Säuren (s. unten S. 694) Acetylzahlen liefern, wird die Acetylzahl wahrscheinlich ein Maß der Ranzidität liefern können (vgl. Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analyse der Öles Fette und Wachse, Bd. I, S. 301).

b) Variabele.

Die folgenden Variabelen werden hier betrachtet werden:

1. Die Säurezahl.
2. Der Glyceringehalt.
3. Das Unverseifbare.

1. Bestimmung der Säurezahl.

Die Säurezahl gibt die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat an, welche erforderlich sind, um die freien Fettsäuren in 1 g Fett oder Wachs zu neutralisieren.

Die Säurezahl ist daher ein Maß der freien Fettsäuren in einem Fette oder Wachse. Behufs Bestimmung der Säurezahl vermischt man eine genau abgewogene Menge — in der Regel nicht weniger als 5 g — mit neutralem oder neutralisiertem Alkohol oder löst sie in einem Gemische von Alkohol und Äther und titriert mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die Berechnung der Säurezahl ist einfach, wie das folgende Beispiel zeigt.

Beispiel.

Zur Neutralisation der freien Fettsäuren in 6,508 g Talg waren 3,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalihydrat erforderlich. Es wurden also verbraucht $3{,}5 \times 5{,}61$ mg KOH. Die für 1 g erforderliche Menge ist daher $= \frac{3{,}5 \times 5{,}61}{6{,}508} = 3{,}01$.

Häufig wird die Säurezahl in Prozenten Ölsäure ausgedrückt; es ist alsdann hinreichend genau, die halbierte Säurezahl als Prozente freier Fettsäuren anzugeben.

Ältere Berechnungsweisen beziehen sich auf Schwefelsäureanhydrid und „Säuregrade". Unter „Säuregrade" verstand man die Anzahl von Normalalkalilauge, die zur Neutralisation von 100 g Fett verbraucht werden. Die folgende Tabelle gestattet eine rasche Umrechnung einer Ausdrucksform in die anderen.

Säurezahl	In Prozenten		Säuregrad
	Ölsäure	SO_3	
1	0,5036	0,0714	1,7857
1,9857	1	0,142	3,5458
14	7,042	1	25
0,56	0,2817	0,04	1

In der Fettliteratur wird die Säurezahl noch gar zu häufig als Kennziffer („Konstante") bezeichnet. Dies muß als völlig irreführend bezeichnet werden, weil die Säurezahlen der natürlichen Öle und Fette und vielleicht auch der Wachse von der Reinheit der Probe, von ihrem Alter, dem Betrage der bereits erlittenen Hydrolyse und der stattgefundenen Oxydation abhängen. Die Säurezahl kann daher bei jedem Fette zwischen 0 und dem Maximum von etwa 195 liegen; letztere Zahl würde alsdann 100 Proz. freier Fettsäuren repräsentieren, welche Zahl ich tatsächlich bei sehr altem Palmöle gefunden habe.

Ebenso irreführend ist die in der Fettliteratur als Kennziffer („Konstante") angeführte „Ätherzahl" oder „Esterzahl", welche sich aus der Differenz der Verseifungszahl und der Säurezahl ergibt.

2. Bestimmung des Glyceringehaltes.

Wenn die natürlichen Öle und Fette neutrale Triglyceride wären, so könnte man aus der Verseifungszahl die Menge des Glycerins nach der folgenden Gleichung

$$C_3H_5(OR)_3 + 3\,KOH = C_3H_8O_3 + 3\,KOR$$

berechnen. In diesem Falle würde der Glyceringehalt als eine Kennziffer anzusehen sein. Da jedoch die meisten natürlichen Öle und Fette freie Fettsäuren, also wahrscheinlich auch Mono- und Diglyceride, enthalten, schwankt auch der Glyceringehalt, so daß er als eine Variabele angesehen werden muß.

Die Bestimmung des Glycerins in Ölen oder Fetten wird am besten auf indirektem Wege nach dem Acetinverfahren ausgeführt, da das bei der Verseifung eines Fettes erhaltene Glycerin stets organische Verunreinigungen enthält, welche bei Anwendung der Oxydationsmethoden (mittels Permanganat oder Bichromat) zu zu hohen Werten führen.

Für die Ausführung des Acetinverfahrens ist es erforderlich, zunächst das Rohglycerin darzustellen. Zu diesem Zwecke verseift man 20 g der Probe mit alkoholischem Kali (wie unter Bestimmung der Verseifungszahl S. 670 beschrieben) und verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade. Die Seife wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt, so daß die sich abscheidenden Fettsäuren abfiltriert werden können. Das Filtrat wird mit einem Überschuß von Baryumcarbonat behandelt und auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung der Hauptmenge des Wassers eingedunstet. Der Rückstand wird nun mit einem Gemisch von Äther und Alkohol (1 : 3) ausgezogen, die Hauptmenge des Äther-Alkohols auf dem Wasserbade durch vorsichtiges Erwärmen verjagt und der Rückstand in einem Exsikkator getrocknet und gewogen. Es ist nicht erforderlich bis zum konstanten Gewicht zu trocknen, das das Glycerin in dem so erhaltenen Rohglycerin nach dem Acetinverfahren genau bestimmt wird.

Dieses Verfahren beruht auf der vollständigen Überführung des Glycerins beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Triacetin, welches alsdann mit Natriumhydrat verseift wird. Die hierbei abgespaltene Essigsäure liefert mithin ein genaues Maß des Glycerins. Das wie oben erhaltene Rohglycerin wird mit 8—10 ccm Essigsäureanhydrid und mit 4 g wasserfreiem Natriumacetat in einem Rundkolben von etwa 100 ccm Inhalt 1½ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man läßt nun ein wenig abkühlen, gießt durch das Kühlrohr 50 ccm warmes Wasser und löst das Acetin durch Umschwenken auf. Falls erforderlich, mag der Kolbeninhalt schwach erwärmt werden, darf aber nicht zum Kochen gebracht werden, da Triacetin mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Man filtriert nun von einem flockigen Niederschlage in einen weithalsigen Kolben von etwa 500—600 ccm Inhalt ab und läßt auf die gewöhnliche Temperatur erkalten. Man setzt Phenolphtalein zu und neutralisiert die freie Essigsäure mit einer etwa 2proz. Natronlauge. Während die Natronlauge einläuft, muß die Lösung fortwährend umgeschwenkt werden, so daß das Alkali selbst an der Einfallstelle nicht im Überschuß vorhanden sein kann. Die Neutralität ist erreicht, wenn die schwach gelbliche Färbung der Lösung gerade in Rötlich-Gelb umschlägt. Man hüte sich, soviel Natronlauge zuzusetzen, daß die Lösung rot wird. Ist dies etwa eingetreten, so ist der Neutralitätspunkt bereits überschritten, und der Versuch muß verworfen werden. Der Farbenumschlag ist bei einiger Prüfung leicht zu treffen. Man setzt nun genau 25 ccm einer etwa 10proz. Natronlauge, deren Gehalt mittels Normalsäure in einem „blinden Versuche“ ermittelt wird, hinzu und kocht die Lösung eine Viertelstunde lang. Alsdann titriert man den Überschuß der Natronlauge in dem wirklichen Versuche wie auch die Gesamtmenge der Natronlauge in dem „blinden Versuche“. Die Differenz gibt die für die Verseifung des Triacetins erforderliche Alkalimenge an.

Beispiel.

Abgewogen 1,5064 g Rohglycerin. Zum Rücktitrieren der zugesetzten 25 ccm Natronlauge, welche in dem „blinden Versuche“ 53,0 ccm Normalsalz-

säure erforderte, seien 14,7 ccm Normalsalzsäure gebraucht worden. Zur Verseifung des Triacetins sind also 53,0—14,7 = 38,3 ccm verbraucht worden. Da 1 ccm Normalsalzsäure $\frac{0{,}092}{3}$ = 0,03067 g Glycerin entspricht, enthielt das Rohglycerin 0,03067 × 38,3 = 1,1746 g Glycerin (= 77,97 Proz. Glycerin). Die in Arbeit genommenen 20 g Fett lieferten daher = 1,1746 g Glycerin oder 5,87 Proz. Glycerin.

Eine direkte Methode der Glycerinbestimmung durch Extraktion der mindestens 40 proz. Lösung mittels Aceton von Shukoff und Schestakoff (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 294; 1905) hat sich ihrer Umständlichkeit halber bisher nicht eingebürgert.

3. Bestimmung des Unverseifbaren.

Unter dem Ausdrucke „Unverseifbares" müssen alle diejenigen Substanzen verstanden werden, die in Wasser unlöslich sind oder mit kaustischen Alkalien keine löslichen Seifen bilden. Die natürlichen Öle und Fette enthalten stets geringe Mengen von Unverseifbarem.

Das Unverseifbare wird in Substanz abgeschieden, und zu diesem Zwecke muß das Fett zunächst verseift werden. Es ist zweckmäßig, die Bestimmung des Unverseifbaren mit der der Verseifungszahl zu vereinigen, wobei jedoch zu beachten ist, daß in Anbetracht der meist sehr geringen Menge von Unverseifbarem man nicht weniger als 5 g Substanz in Arbeit nehmen soll. Man verfährt wie folgt: 5 g der Probe werden mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge, welche 80 g Natronhydrat im Liter enthält, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verseift und zur Trockne eingedampft. Die Seife wird in 50 ccm heißem Wasser aufgelöst, in einen Scheidetrichter von etwa 200 ccm Inhalt übergeführt und mit 20—30 ccm Wasser nachgespült. Nach dem Abkühlen fügt man etwa 50 ccm Äther hinzu und schüttelt kräftig durch. Sollten sich die Schichten nicht trennen, so setzt man ein wenig Alkohol oder auch starke Natronlauge hinzu. Die klare Seifenlösung wird in einen zweiten Trichter übergeführt und noch einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt, mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und in einen gewogenen Kolben übergeführt. Man verjagt den Äther auf dem Wasserbade, trocknet bei 100° und wiegt. Bei den meisten Ölen und Fetten ist Äther dem Petroleumäther vorzuziehen.

Die hier beschriebene Methode kann nicht zur Bestimmung des unverseifbaren Anteiles in Bienenwachs, Karnaubawachs und anderen festen Wachsen angewendet werden, da nicht nur die Alkohole in dem kalten Äther schwer löslich sind, sondern auch, weil die Alkalisalze der Fettsäuren in Wasser und selbst in verdünntem Alkohol nicht leicht löslich sind. In diesen Fällen ist es ratsam, die Seifenlösung nach Zusatz von Phenolphtalein mit Essigsäure zu neutralisieren und mit Baryumchlorid oder Bleiacetat auszufällen. Der Niederschlag wird dann gewaschen, getrocknet, mit Sand verrieben und in einem Soxhletapparat mit Petroleumäther, der keine über 80° siedenden Bestandteile enthalten darf, ausgezogen.

Ein charakteristischer Bestandteil des Unverseifbaren der vegetabilischen Öle und Fette ist Sitosterin oder ihm nahestehende Phytosterine; das Unverseifbare der animalischen Fette enthält dagegen Cholesterin. Die weitere Untersuchung des Unverseifbaren wird erforderlich, wenn es sich darum handelt, vegetabilische Fette in animalischen Fetten nachzuweisen. (Siehe weiter unten S. 695—697).

II. Qualitative Methoden.

Die hier aufzuführenden qualitativen Methoden liefern häufig wichtige Winke für die Erkennung und die Beurteilung einzelner Öle und Fette und müssen zur Ergänzung der quantitativen Reaktionen herangezogen werden, wenn letztere unzweideutigen Aufschluß zu liefern nicht imstande sind. Eine Anzahl von qualitativen Methoden ist durch die Ausbildung der Jodzahlbestimmungsmethode überflüssig geworden, so die Elaïdinprobe, Chlorschwefelprobe und auch die Thermalreaktionen mit Schwefelsäure, Brom oder Chlorschwefel. Es werden daher nur die folgenden Methoden besprochen werden:

1. Sauerstoffabsorptionsmethode.
2. Die Bromidprobe.
3. Farbenreaktionen.

1. Sauerstoffabsorptionsmethode.

Die Sauerstoffaufnahme aus der Luft ist von großer Wichtigkeit für die Beurteilung der Feuergefährlichkeit der Öle, wenn sie in fein verteiltem Zustande auf organischen Faserstoffen ausgebreitet sind (vgl. „Wollöle" S. 715). Hauptsächlich wird jedoch die Sauerstoffaufnahme bei der Untersuchung der trocknenden Öle bestimmt. Die hierzu dienenden Methoden sind meist „praktische" Proben: diese werden im nächsten Kapitel (vgl. unten S. 721) beschrieben werden.

Wenn eine bequeme Methode zur genauen Bestimmung des während des Trocknens aufgenommenen Sauerstoffes bekannt wäre, so würde man imstande sein, die Bestimmung der Trockenfähigkeit oder, wie man es auch nennen könnte, der „Sauerstoffzahl" unter die quantitativen Methoden einzureihen. Quantitative Bestimmungen sind von älteren Beobachtern in sehr unsystematischer Weise angestellt worden, indem solch wichtigen Faktoren wie der Temperatur, dem Einfluß des Lichtes, der Feuchtigkeit der Atmosphäre, Dicke der ausgesetzten Schicht und Alter des Öles ungenügende Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Da das Trocknen eines Öles eine ziemlich lange Zeitdauer erfordert, so hat man versucht, die Sauerstoffaufnahme zu beschleunigen, indem man den Ölen fein verteiltes Bleipulver (im sogenannten molekularen Zustande) (Livache) oder fein verteiltes Kupfer (Hübl, Lippert) zusetzte. Das Bleipulver wird durch Ausfällen eines Bleisalzes mittels Zink dargestellt. Der Niederschlag wird in rascher Aufeinanderfolge mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schließlich im

Vakuum getrocknet. Die Livachesche Probe wird wie folgt ausgeführt. 1 g Bleipulver wird auf einem ziemlich großen Uhrglase, in dünner Schicht ausgebreitet, abgewogen, worauf man auf dasselbe aus einer Pipette 6 bis 7 g (nicht mehr) des zu untersuchenden Öles tropfen läßt, mit der Vorsicht, daß man jeden Tropfen auf eine besondere Stelle des Bleipulvers (oder Kupferpulvers) fallen läßt und Sorge dafür trägt, daß die Tropfen nicht ineinander fließen. Man läßt alsdann das Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur, dem Lichte ausgesetzt, stehen. Leinöl erreicht das Maximum der Sauerstoffabsorption innerhalb weniger Tage, während unter anderen Bedingungen dasselbe Resultat erst nach längerer Zeit erreicht wird. Livache gibt an, daß trocknende Öle ihre Maximalsauerstoffabsorption nach 18 Stunden oder in einzelnen Fällen nach 3 Tagen erreichen, während nicht trocknende Öle eine Gewichtszunahme erst nach 4 bis 5 Tagen anzeigen. Weger verwirft Livaches Methode und schlägt vor, größere Bleimengen anzuwenden, so daß für je 0,2 g Öl mindestens 2 g Blei benutzt werden. Aber selbst in diesem Falle waren die Resultate nicht zufriedenstellend.

Weger und auch Lippert haben ein systematisches Studium der Trockenfähigkeit der Öle unternommen, indem sie die Öle in äußerst dünnen Schichten auf Glasplatten der Einwirkung der Atmosphäre aussetzten. Es wurde dabei festgestellt, daß Glasplatten durch kein anderes leichteres Material ersetzt werden dürfen. (So wurden z. B. Zelluloidplatten, Gelatineplatten und selbst Ebonitplatten als völlig unbrauchbar befunden. Glimmerplatten erwiesen sich zwar dienlich, doch werden sie zu leicht beschädigt; selbst dünne Metallplatten haben den Nachteil, daß sie zu leicht verbogen werden.) Bei Anstellung des Versuches sind folgende Kautelen zu beachten: Die Glasplatte muß ganz rein sein (frei von Staub), und das Öl muß mit größter Sorgfalt in einer gleichmäßig dünnen Schicht ausgebreitet werden. Ist die Schicht von ungleicher Dicke, so kann an einer Stelle noch eine Zunahme eintreten, während an einer anderen Stelle bereits eine Gewichtsabnahme stattfindet. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß, je dünner die Ölschicht ist, desto rascher der Sauerstoff bei Beginn des Versuches absorbiert wird, jedoch nach 24 Stunden ein Gleichgewichtszustand einzutreten scheint. Je dicker die Schicht ist, desto geringer ist die Gewichtszunahme. Ist aber die Schicht gar zu dünn, so werden unzuverlässige Resultate erhalten. Die besten Bedingungen für die Sauerstoffabsorption scheinen gegeben zu sein, wenn die Ölschicht so dünn ist, daß je 0,0005 g pro Quadratzentimeter der Glasplatte angewandt worden sind.

Offenbar ist diese Methode äußerst schwerfällig und hängt von der Genauigkeit ab, mit welcher Dezimilligramme gewogen werden können; außerdem liefert sie nicht absolute Zahlen und kann nur als Anhalt bei vergleichenden Versuchen benutzt werden. Wenn es sich nur darum handelt, zwischen trocknenden, halbtrocknenden und nichttrocknenden Ölen zu unterscheiden, dann ist die „Jodzahl“ (S. 721) nicht nur die am leichtesten auszuführende Vorprobe, sondern sie bietet auch den Vorteil, daß sie gleichzeitig quantitative Resultate liefert. Es sei

jedoch besonderer Nachdruck darauf gelegt, daß die Jodzahl nicht als gleichbedeutend mit der Trockenfähigkeit angesehen werden darf; denn die Fischöle und Leberöle addieren etwa ebensoviel Jod wie die am besten trocknenden Öle, und doch absorbieren sie viel weniger Sauerstoff. Ferner unterscheiden sie sich noch dadurch wesentlich von letzteren, daß sie nicht wie Leinöl eine Haut bilden. Fischöle und Leberöle werden jedoch am besten von den trocknenden Ölen durch die zunächst zu beschreibende Bromidprobe unterschieden (vgl. S. 693).

2. Bromidprobe.

Auf Grund der Hazuraschen Untersuchungen über die Bromprodukte der ungesättigten Säuren haben Hehner und Mitchell eine Methode vorgeschlagen, welche im folgenden mit einigen Modifikationen, die in meinem Laboratorium ausgearbeitet wurden, beschrieben werden soll: 1—2 g eines Öles werden in 40 ccm Äther unter Zusatz einiger ccm Eisessig aufgelöst. Die Lösung wird in einem verkorkten Kolben auf 5° abgekühlt. Hierauf wird Brom aus einem fein ausgezogenen Röhrchen tropfenweise zugesetzt, bis die braune Färbung nicht mehr verschwindet. Man läßt drei Stunden lang bei 5° stehen, filtriert die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter und wäscht viermal nacheinander mit je 10 ccm Äther, der auf 0° abgekühlt ist, aus. Schließlich wird der Rückstand im Wasserschranke bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

In der umstehenden Tabelle I. stelle ich die von Hehner und Mitchell, von mir selbst und von meinen Assistenten Walker und Warburton gefundenen Zahlen zusammen.

Die Bromidprobe ist vorzüglich geeignet zur Untersuchung von trocknenden Ölen und von Ölen der Seetiere. Noch besser wendet man diese Methode bei der Untersuchung der Fettsäuren an, da man auf diese Weise einen Anhalt zur Unterscheidung zwischen vegetabilischen trocknenden Ölen und Ölen der Seetiere gewinnt (vgl. unten S. 693).

3. Farbenreaktionen.

Von den in außerordentlich großer Zahl in Vorschlag gebrachten Farbenreaktionen haben sich nur die folgenden nützlich erwiesen, wie ich durch ausgedehnte Untersuchungen festgestellt habe (Journ Soc. Chem. Ind. 1894, 617 [1]). Die folgenden Reaktionen können als zuverlässig empfohlen werden:

a) Die Baudouinsche Reaktion. Diese ursprünglich von Camoin eingeführte Reaktion zeigt die Anwesenheit von Sesamöl an, indem ein in diesem Öle vorhandener Körper mit Salzsäure und Rohrzucker eine höchst charakteristische rote Farbe gibt. Da Rohrzucker unter der Einwirkung der Salzsäure Lävulose und Furfurol liefert, haben Villavecchia und Fabris die folgende Form vorgeschlagen: Man setzt zu

[1] Vgl. auch Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, S. 357 ff.

Tab. I.

Öl	Ausbeute an ätherunlöslichen Bromiden Proz.	Beobachter
Leinöl (Jodzahl 181)	23,14; 23,52	Walker und Warburton
Leinöl (Jodzahl 186,4)	24,17	Lewkowitsch
Leinöl (Jodzahl 190,4)	37,72	"
Leinöl	23,86—25,8	Hehner und Mitchell
Tungöl	0	" " "
Tungöl 1. Probe	0	Walker und Warburton
Tungöl 2. Probe	0,38; 0,39	" " "
Candlenußöl	8,21; 7,28	" " "
Walnußöl	1,42—1,9	Hehner und Mitchell
Mohnöl	0	" " "
Maisöl	0	" " "
Baumwollsamenöl	0	" " "
Baumwollsamenöl	0	Lewkowitsch
Paranußöl	0	Hehner und Mitchell
Mandelöl	0	" " "
Olivenöl	0	" " "
Japanfischöl	21,14; 22,07	Walker und Warburton
Fischöl, desodorisiert	49,01; 52,28	" " "
Dorschleberöl	42,9	Hehner und Mitchell
Dorschleberöl	35,33; 33,76	Walker und Warburton
Dorschleberöl, Neufundland . .	32,68; 30,62	" " "
Haifischleberöl	22	Hehner und Mitchell
Haifischleberöl	21,22; 19,08	Walker und Warburton
Robbentran	27,54; 27,92	" " "
Walfischtran	25	Hehner und Mitchell
Walfischtran, altes Öl	15,54; 16,14	Walker und Warburton
Walfischtran, frisches Öl . . .	20,1; 22,6	Lewkowitsch
Walratöl	2,61; 2,42	Walker und Warburton
Walratöl	3,72; 3,69 nach 48 stündigem Stehen	" " "

0,1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung (ein Volumen farbloses Furfurol in 100 Volumen absoluten Alkohols) 10 ccm des zu untersuchenden Öles und 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, schüttelt kräftig durch und läßt absitzen. Wenn die Probe auch weniger als 1 Proz. Sesamöl enthält, zeigt die untere wäßrige Schicht eine deutlich karmoisinrote Farbe an. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist so groß und so zuverlässig, daß sie zum Nachweis von Margarine (die gesetzlich einen Zusatz von 10 Proz. Sesamöl enthalten muß) dienen kann. Sollten etwa in dem Fette Farbstoffe vorhanden sein, welche mit Salzsäure allein eine Färbung geben, so sind diese vorher durch Durchschütteln der Probe mit konzentrierter Salzsäure zu entfernen, wobei allerdings manchmal so häufig mit Salzsäure ausgeschüttelt werden muß, daß der farbstoffliefernde Körper zerstört wird.

b) Die Halphensche Reaktion. Diese Reaktion zeigt Baumwollsamenöl an. Man erwärmt gleiche Volumina Öl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1 Proz. Schwefelblumen in Lösung enthält, in

einem Reagenzglase im Wasserbade oder Kochsalzbade 15—30 Minuten lang. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl tritt eine charakteristische rote Färbung ein. Es muß jedoch vor einer Überschätzung dieser Probe gewarnt werden, da einerseits Baumwollsamenöl, welches auf 180 bis 250⁰ erhitzt worden ist, diese Reaktion nicht mehr anzeigt, andererseits aber der farbgebende Körper beim Füttern mit Baumwollsamenkuchen oder Baumwollsamen in das Milchfett der Kühe und auch in Schweinefett übergeht. Es sei hinzugefügt, daß auch Kapoköl und Baobaböl diese Reaktion geben.

c) Die Becchische Reaktion (Silbernitratprobe). Diese Reaktion für Baumwollsamenöl ist weniger zuverlässig als die Halphensche Probe. Am sichersten wird sie in der folgenden von Tortelli und Ruggeri vorgeschlagenen Form ausgeführt: Man stellt aus 5 g der zu untersuchenden Probe die flüssigen Fettsäuren des Öles dar (vgl. weiter unten S. 690), löst in 10 ccm 95 proz. Alkohol, setzt 1 ccm einer 5proz. Silbernitratlösung hinzu und erwärmt im Wasserbade auf 70—80⁰. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl wird das Silbernitrat sofort reduziert, während andere Öle eine geraume Zeit unverändert bleiben.

d) Die Salpetersäurereaktion dient in vielen Fällen zur vorläufigen Identifizierung von Baumwollsamenöl. Man schüttelt einige ccm der Probe mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,375 durch und läßt einige Zeit lang, bis zu 24 Stunden, stehen. Bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl bemerkt man eine kaffeebraune Färbung, welche, wie ich gefunden, selbst von erhitztem Baumwollsamenöl und dessen Fettsäuren (die also nicht mehr die Halphensche Reaktion anzeigen) geliefert wird.

Die drei letztgenannten Farbenreaktionen für den Nachweis von Baumwollsamenöl dürfen nur mit größter Vorsicht angewendet werden und können besten Falles nur als Vorproben oder als Bestätigungsproben dienen.

e) Die Liebermann - Storch - Reaktion. Diese Farbenreaktion ist für den Nachweis von Harzölen außerordentlich zuverlässig. Man löst 1—2 ccm der Probe in Essigsäureanhydrid unter mäßigem Erwärmen auf; nach dem Abkühlen läßt man einen Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 (dargestellt durch Vermischen von 34,7 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 35,7 ccm Wasser) einlaufen. Bei Anwesenheit von Harzsäuren tritt eine schön violettrote, bald wieder verschwindende Farbe auf. Auch Cholesterin gibt eine ähnliche Färbung. Vermutet man die Anwesenheit des letzteren, so muß die Harzsäure von dem unverseifbaren Cholesterin getrennt werden. Cholesterin wird am besten, wie weiter unten beschrieben, nachgewiesen.

f) Die Schwefelsäurereaktion. Sämtliche in der älteren Literatur aufgeführten Farbenreaktionen mit Schwefelsäure sind unzuverlässig mit Ausnahme der Reaktion für die Erkennung von Leberölen. Man löst 1 Tropfen Öl in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff und setzt einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Wenn Leberöle vorhanden

sind, entsteht eine violettblaue Farbe, die bald in Rot und Braun übergeht. Die Färbung scheint nicht nur durch Cholesterin, sondern auch durch „Lipochrome“ hervorgerufen zu werden.

C. Untersuchung der Fettsäuren.

Falls die voranstehenden Methoden ausreichende Information für die Identifizierung eines Fettes nicht geliefert haben, muß man die freien Fettsäuren untersuchen. Hierzu dienen zunächst die physikalischen Methoden, so Bestimmung des Erstarrungspunktes (Titers) (vgl. S. 730 unter Kerzenmaterial und Tabellen S. 700—703. Im besonderen aber benutzt man die folgenden chemischen Methoden, welche den oben beschriebenen quantitativen Reaktionen zum Teil nachgebildet sind [1]).

1. Bestimmung der Neutralisationszahl, aus welcher das mittlere Molekulargewicht abgeleitet werden kann.
2. Bestimmung der Laktone (Anhydride).
3. Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren.
4. Bestimmung der löslichen Fettsäuren.
5. Trennung der gesättigten Fettsäuren von ungesättigten Fettsäuren.
6. Untersuchung der gesättigten Fettsäuren.
7. Bestimmung der Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Clupanodonsäure.
8. Bestimmung der „oxydierten“ Fettsäuren.

Die freien Fettsäuren werden in der unter „Bestimmung des Talgtiters“ S. 730) beschriebenen Weise dargestellt. Nur bei denjenigen Ölen und Fetten, deren Verseifungszahl über 200 liegt, ist auf die löslichen flüchtigen Fettsäuren Rücksicht zu nehmen.

Wünscht man große Genauigkeit, so entfernt man vor dem Zersetzen der Seifenlösung mittels Mineralsäure das Unverseifbare durch Ausschütteln mit Äther (s. S. 680).

1. Bestimmung der Neutralisationszahl und des mittleren Molekulargewichts.

Die Neutralisationszahl gibt die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat an, die zur Sättigung von 1 g der Fettsäuren erforderlich ist.

Die Bestimmung der Neutralisationszahl wird in genau derselben Weise ausgeführt, wie unter „Säurezahl“ (S. 677) beschrieben, jedoch unter Benutzung von wäßriger Normallauge. Es ist nicht ratsam, weniger als 5 g zu benutzen. Ein Schluß auf die ungefähre Zusammensetzung eines Fettsäuregemisches läßt sich aus folgender Tabelle gewinnen (vgl. auch die S. 700—707 gegebenen Tabellen).

---

[1]) Betreffs fernerer Methoden vgl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Bd. I. Kapitel VIII.

Aus der so gefundenen Neutralisationszahl wird das mittlere Molekulargewicht wie folgt berechnet: Bezeichnet man mit M das mittlere Grammolekulargewicht der Fettsäure, so müssen M Gramme, der Theorie zufolge, durch 56,1 g KOH gesättigt werden. Ist n die Anzahl Gramme Kalihydrat, die in dem Versuche 1 g Fettsäuren gesättigt haben, so folgt aus der Proportion $M : 56{,}1 = 1 : n$, daß $M = \frac{56{,}1}{n}$ ist. n wird gefunden durch Multiplikation der Anzahl der für 1 g Fettsäuren verbrauchten ccm Normalkalilauge mit 0,0561. Ist diese Anzahl a, so ist $n = a \times 0{,}0561$. Durch Einsetzen in die obige Gleichung erhält man

$$M = \frac{56{,}1}{a \times 0{,}0561} = \frac{1000}{a}.$$

Tab. II.

Neutralisationszahlen der Fettsäure.

Säure	Formel	Molekulargewicht	Neutralisationszahl
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60.03	934.5
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88,06	637.07
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116.10	483,22
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144,13	389,23
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172.16	325,85
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200,19	280,30
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228,22	245.81
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256,26	218,90
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284,29	197,33
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282,27	198,74
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	278,24	200,17
Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	280,26	201.62
Clupanodonsäure	$C_{18}H_{28}O_2$	276,22	203.09
Rizinolsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	298,29	188.08
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	312,32	179.62
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338.34	165.81
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	396.42	141.52
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	452.48	123.98
(Hydr)oxystearinsäure	$C_{18}H_{36}O_3$	300.29	186.81
Di(hydr)oxystearinsäure	$C_{18}H_{36}O_4$	316.29	177.33
Tri(hydr)oxystearinsäure	$C_{18}H_{36}O_5$	332.29	168,82
Sativinsäure	$C_{18}H_{36}O_6$	348.29	161,07
Linusinsäure	$C_{18}H_{36}O_8$	380.29	147,51

2. Bestimmung der Laktone (Anhydride).

Wenn die freien Fettsäuren statt, wie unter „Bestimmung der Neutralisationszahl" S. 686 beschrieben, mit einem Überschuß von alkoholischem Kali gekocht werden (wie bei der Bestimmung der „Verseifungszahl" S. 670), so sollte sich derselbe Wert ergeben, oder mit anderen Worten ausgedrückt: Die Verseifungszahl der Fettsäuren sollte identisch sein mit ihrer Neutralisationszahl. (Voraussetzung ist hierbei, daß die Menge des Unverseifbaren vernachlässigenswert ist.) Falls

jedoch die Fettsäuren Laktone oder Anhydride enthalten, so wird die Verseifungszahl größer als die Neutralisationszahl sein. Die Differenz ergibt ein Maß der anwesenden Laktone oder Anhydride. Die Bestimmung derselben ist namentlich bei der Untersuchung von Kerzenmaterial von Bedeutung (siehe nächstes Kapitel).

3. Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren.

Man verseift 3—5 g des filtrierten Fettes in der unter Verseifungszahl (S. 670) beschriebenen Weise (wobei man selbstredend einen Kolben von doppeltem Inhalt benutzt.) Man verdampft den Alkohol vollständig (bis die Seifenlösung dick geworden ist). Hierauf setzt man 100—150 ccm heißes Wasser hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmt, bis die freigemachten Fettsäuren als eine klare Ölschicht auf der Oberfläche schwimmen. Alsdann filtriert man durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von etwa 10 cm Durchmesser mit der Vorsicht, daß man das Filter zunächst mit heißem Wasser halbvoll füllt. Man bringt Flüssigkeit auf das Filter und hält dasselbe bis zur Beendigung der Operation halbvoll. Man wäscht die Fettsäuren auf dem Filter mit siedendem Wasser, bis einige ccm des Filtrates empfindliche Lackmustinktur nicht mehr röten. Bei Fetten, die zur Kokusnußölgruppe oder Dikafettgruppe gehören, sind manchmal 2—3 L. Waschwasser erforderlich. Ist das Waschen beendet, so senkt man den Trichter samt Filter in kaltes Wasser ein, so daß die Flüssigkeit auf dem Filter und das Wasser das gleiche Niveau einnehmen. Hierbei erstarren zumeist die Fettsäuren. Man läßt das Wasser abtropfen, bringt das Filter in ein gewogenes Bechergläschen und trocknet bei 100° während zweier Stunden. Man wägt, trocknet nochmals eine Stunde lang und wägt wieder. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen beträgt meist nur 1 mg; völlige Konstanz kann nicht erwartet werden, da zwei Fehlerquellen, die sich jedoch meist kompensieren, hierbei auftreten. Einerseits werden ungesättigte Fettsäuren oxydiert, andererseits verflüchtigt sich ein geringer Teil. Die Fettsäuren stark ungesättigter Öle werden am besten vom Filter mit Äther in einen tarierten Kolben gewaschen und im Kohlensäurestrom getrocknet.

Die meisten Fette liefern 95 Proz. Ausbeute; nur diejenigen Fette, welche hohe Reichertsche Zahlen geben, haben weit unter 95 Proz. liegende Werte. Es muß wohl im Auge behalten werden, daß etwa vorhandenes Unverseifbares mitgewogen wird, so daß also die Ausbeute nicht dem Prozentgehalt an Fettsäuren gleichgesetzt werden darf. Bei den meisten natürlichen Ölen und Fetten ist der Gehalt an Unverseifbarem in gewöhnlichen Fällen vernachlässigenswert, bei genauen Analysen muß jedoch die Menge des Unverseifbaren (nach S. 680 bestimmt) abgezogen werden. Bei den Wachsen finden sich die Alkohole zusammen mit den Fettsäuren, so daß bei dieser Bestimmung die Analyse der Wachsarten zu über 100 Proz. liegenden Werten führt.

4. Bestimmung der löslichen Fettsäuren.

Eine hohe Reichert-Meißl-Zahl deutet auf das Vorhandensein beträchtlicher Mengen flüchtiger Fettsäuren hin. Die flüchtigen Fettsäuren — zu denen man Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Laurinsäure rechnet — werden zwckmäßig als lösliche flüchtige und als unlösliche flüchtige Fettsäuren unterschieden, obwohl eine scharfe Trennung dieser beiden Klassen sich analytisch wohl nicht durchführen läßt. Die Reichert-Meißl-Methode gibt einen Teil der löslichen flüchtigen Fettsäuren an (fast sämtliche Buttersäure, einen Teil Capronsäure und wenig Caprylsäure). In ähnlicher Weise gibt die zusammen mit der Reichert-Meißlschen Bestimmungsmethode ausgeführte Ermittelung nach Polenskes Methode (s. S. 712) die unlöslichen flüchtigen Fettsäuren (unter denen sehr wenig Buttersäure, wenig Capronsäure, mehr Caprylsäure, fast alle Caprinsäure und sämtliche überdestillierte Laurinsäure neben Spuren von Myristinsäure sich finden) in annähernder Weise an. Bei der Untersuchung von Butterfett auf Zusatz von Fetten der Kokosnußölgruppe wird die Bestimmung der beiden Säuregruppen und die Ermittelung ihrer mittleren Molekulargewichte zu wichtigen Resultaten führen. (Vgl. Lewkowitsch, Chem. Technology, 1909, Vol. I, S. 430.)

5. Trennung der gesättigten Fettsäuren von den ungesättigten Fettsäuren.

Die beste — obwohl immer noch unvollkommene — Trennungsmethode beruht auf der Löslichkeit der Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren in Äther, worin die Bleisalze der festen Fettsäuren fast unlöslich sind. Diese Methode wird am zuverlässigsten in der folgenden, in meinem Laboratorium durchgearbeiteten Form ausgeführt, welche auf einer Kombination der von Muter und de Koningh und von Lane gegebenen Modifikationen des ursprünglich von Gusserow und Varrentrapp angegebenen Verfahrens beruht.

3—4 g der Fettsäuren werden in der üblichen Weise in einem 300-ccm-Kolben mit 50 ccm etwa ½-normaler, wäßriger Kalilauge neutralisiert. (Man kann auch von dem ursprünglichen Fette ausgehen, wobei man natürlich mit alkoholischer Kalilauge kocht, um erst zu verseifen. Nach Zusatz von Phenolphtalein wird alsdann die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und schließlich mit alkoholischer Kalilauge bis zur Neutralität versetzt.) Die Lösung wird mit Wasser auf etwa 100 ccm aufgefüllt. Alsdann verdünnt man in einem Becherglase 30 ccm einer 10 proz. Bleiacetatlösung mit 150 ccm Wasser, bringt zum Sieden und gießt die siedend heiße Lösung in die Seifenlösung unter fortwährendem Umschütteln, damit die ausgeschiedenen Bleiseifen sich an die Kolbenwand anlegen. Man füllt den Kolben mit heißem Wasser bis zum Halse und läßt abkühlen. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie, wenn nötig, durch ein Filter abgegossen. Die Bleiseifen werden sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, wobei man die Vorsicht gebraucht, die heißen Lösungen vor dem Filtrieren

abzukühlen, damit die erkalteten Bleiseifen an den Kolbenwänden hängen bleiben. Die letzten Spuren Wassers werden mittels eines Filtrierpapierröllchens entfernt. Es ist nicht ratsam, die Bleisalze zu trocknen, da sie, besonders wenn Fettsäuren trocknender Öle vorliegen, Sauerstoff aus der Luft anziehen. Man übergießt die Bleisalze mit 150 ccm Äther, verkorkt den Kolben und schüttelt gut durch, so daß die Masse zerteilt wird. Der Kolben wird dann mit einem Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Die Bleisalze der flüssigen Säuren lösen sich leicht im heißen Äther, gleichzeitig gehen aber auch gewisse Mengen gesättigter Säuren in die Lösung über. Wenn sich die ungelösten Seifen auf dem Boden des Kolbens als feines Pulver abscheiden, hört man mit dem Erwärmen auf. Wird die Arbeit rasch ausgeführt und unnötiges Aussetzen an die Luft vermieden, so ist es nicht nötig, die Operation in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen. Man läßt die ätherische Lösung abkühlen und filtriert durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Faltenfilter in einen Scheidetrichter. Die ungelösten Seifen werden durch 3- bis 4maliges Auswaschen des Kolbens mit Äther auf das Filter gebracht, wobei man jedesmal 30—40 ccm Äther anwendet. Das ätherische Filtrat wird nun mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, um die Bleiseifen zu zersetzen, wobei die Fettsäuren sofort in den Äther übergehen. Man zieht das ausgeschiedene Bleichlorid und die wäßrige Lösung ab und wäscht die Ätherschicht, bis die Waschwässer säurefrei sind. Schließlich wird die Ätherlösung durch ein kleines Faltenfilter in einen gewöhnlichen Kolben filtriert. Bestehen die flüssigen Fettsäuren vorwiegend aus Ölsäure, so kann der Äther auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand im Wasserschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Vermutet man jedoch stärker ungesättigte Fettsäuren (Leinöl, Maisöl, Öle der Seetiere), so muß die ätherische Lösung in einem Strome trockenen Wasserstoffes oder trockener Kohlensäure abdestilliert werden. Auf dem Filter finden sich die Seifen der gesättigten Fettsäuren, welch letztere ebenfalls durch Zersetzen mit Salzsäure in der beschriebenen Weise gewonnen werden können.

Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß diese Trennungsmethode keine völlig genaue ist, und daß daher die festen Fettsäuren stets noch ungesättigte Fettsäuren enthalten (deren Menge man annähernd durch Bestimmung der Jodzahl ermitteln kann). Auch die ätherische Lösung der Bleisalze enthält gesättigte Fettsäuren, namentlich die der flüchtigen Fettsäuren. Immerhin gibt diese Methode hinreichend genaue Resultate für die gewöhnlichen Zwecke des Handelsanalytikers. Es ist ratsam, die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren zu bestimmen, da sich aus derselben wertvolle Schlüsse auf die Zusammensetzung der Fette ziehen lassen, wenn man die umstehende Tabelle III (S. 691) zu Rate zieht. (Vgl. auch unter Nr. 7, S. 693.)

Tab. III.

Säure	Formel	Jodzahl der Fettsäure	Jodzahl des Mono-glycerides	Jodzahl des Di-glycerides	Jodzahl des Tri-glycerides
Tiglinsäure	$C_5H_8O_2$	253,68	145,79	198,18	225,10
	$C_{12}H_{22}O_2$	128,88	93,26	112,22	120,39
	$C_{14}H_{26}O_2$	112,21	84,54	99,84	106,26
Hypogäasäure Physetoleïnsäure Lycopodiumsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	99,84	77,32	89,93	95,10
(Asellinsäure?)	$C_{17}H_{32}O_2$	94,62	74,15	85,67	90,35
Ölsäure Elaidinsäure Isoölsäure Rapinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	89,92	71,24	81,80	86,06
Döglingsäure Jecoleïnsäure	$C_{19}H_{36}O_2$	85,67	68,54	78.28	82,15
Erucasäure Brassidinsäure Isoerucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	75.02	61,55	69,28	72,31
Linolsäure Taririnsäure Hirseölsäure Telfairasäure Eläomargarinsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	181,14	143,28	164,68	173,31
Linolensäure Isolinolensäure Jecorinsäure	$C_{18}H_{30}O_2$	273,69	216,16	248,65	261,76
Clupanodonsäure	$C_{18}H_{28}O_2$	366,24	289,04	332,63	350,23
Isansäure	$C_{14}H_{20}O_2$	461,19	345,11	409,12	436,08
Therapinsäure	$C_{17}H_{26}O_2$	387,23	301,96	349,85	369,38
Rizinolsäure Isorizinolsäure Rizinelaïdinsäure Rizinsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	85,13	68,17	77,79	81,37
Gemischte Triglyceride:					
Myristopalmitooleïn	—	—	—	—	31,54
Oleodipalmitin	—	—	—	—	30,43
Oleodimargarin	—	—	—	—	29,48
Oleopalmitostearin	—	—	—	—	29,48
Oleodistearin	—	—	—	—	28,55
Elaïdodistearin	—	—	—	—	28,55
Dioleostearin	—	—	—	—	57.24

44*

6. Untersuchung der gesättigten Fettsäuren.

Von den festen Fettsäuren können gegenwärtig mit annähernder Genauigkeit nur ermittelt werden: Arachinsäure und Stearinsäure.

Arachinsäure. Die Bestimmung derselben ist erforderlich für die Erkennung des Erdnußöls oder der Gemische von Ölen, die Erdnußöl enthalten (verfälschtes Olivenöl). Man löst die festen Fettsäuren, die aus 10 g Öl erhalten worden sind, in 50 ccm heißem 90 proz. Alkohol. Falls Arachinsäure vorhanden ist, erhält man beim Abkühlen der alkoholischen Lösung eine krystallinische Masse, die aus „roher Arachinsäure", d. h. einem Gemische von Arachinsäure und Lignocerinsäure, besteht. Die Krystalle werden abfiltriert und auf dem Filter zunächst mit einer abgemessenen Menge 90 proz. Alkohol, dann mit 70 proz. Alkohol gewaschen. Letzterer löst nur geringe Mengen auf. Die Krystalle auf dem Filter werden schließlich mit siedendem absoluten Alkohol gewaschen und das Filtrat in einer Porzellanschale oder einem Kolben aufgefangen. Der Alkohol wird abgedunstet und die getrockneten Krystalle zur Wägung gebracht. Zu dem so erhaltenen Gewichte roher Arachinsäure addiert man die von dem angewandten 90 proz. Alkohol gelöste Menge, indem man der Rechnung zugrunde legt, daß 100 ccm bei 15° 0,022 oder bei 20° 0,045 g roher Arachinsäure auflösen. Schließlich bestimmt man den Schmelzpunkt der rohen Arachinsäure, der zwischen 71—72° liegen sollte.

(Betreffs einer von Tortelli u. Ruggeri angegebenen Modifikation und deren Kritik vgl. Lewkowitsch, Chemische Technologie usw., Bd. II, S. 174).

Stearinsäure. Die Bestimmung der Stearinsäure beruht auf dem von David angegebenen Prinzipe, daß beim Behandeln mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von reiner Stearinsäure alle niedrigeren festen Fettsäuren sowie auch die ungesättigten Säuren in Lösung gehen, während Stearinsäure ungelöst bleibt. Bei der Ausführung geht man entweder von den gesättigten (vgl. S. 689) oder den gesamten Fettsäuren eines Fettes aus. Es sei jedoch bemerkt, daß etwa vorhandene Arachinsäure zunächst entfernt werden muß, da sie sonst zusammen mit Stearinsäure gefunden werden würde. Hehner und Mitchell haben dieses Prinzip zu einer in vielen (aber nicht allen) Fällen brauchbaren Methode ausgebildet. Man bereitet die Stearinsäurelösung durch Auflösen von 3 g reiner Stearinsäure in 1000 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,8183 in einer Stöpselflasche. Die Flasche läßt man im Eisschrank über Nacht stehen, alsdann hebert man die Mutterlauge, ohne die Flasche aus dem Eiswasser herauszunehmen, ab. Hierzu bedient man sich eines zu einem kleinen Trichter erweiterten Rohres, welches in die alkoholische Lösung eintaucht; das Trichterchen ist mit feinem Linnen überbunden, um die abgeschiedenen Stearinkrystalle zurückzuhalten. Das Trichterrohr ist zweimal rechtwinklig gebogen und an eine Saugflasche angepaßt, so daß die klare Flüssigkeit mit Hilfe einer Filterpumpe rasch abgezogen werden kann.

0,5—1,0 g fester Fettsäuren — oder, falls die Fettsäuren flüssig sind, 5 g — werden in einem Kolben genau abgewogen und in 100 ccm der oben beschriebenen Stearinsäurelösung aufgelöst. Der Kolben wird über Nacht in Eiswasser stehen gelassen. Am nächsten Tage wird die Flüssigkeit umgeschüttelt, während der Kolben sich noch im Eiswasser befindet, damit sich die Krystalle absetzen, und dann noch etwa ½ Stunde lang im Eiswasser stehen gelassen. Die alkoholische Lösung wird, wie oben beschrieben, abfiltriert und der im Kolben zurückbleibende Niederschlag dreimal hintereinander mit je 10 ccm der auf 0° abgekühlten alkoholischen Stearinsäurelösung gewaschen. Schließlich werden die am Trichterchen haftenden Krystalle mit heißem Alkohol in den Kolben gespült. Der Alkohol wird abgedunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen und auf reine Stearinsäure berechnet. Der Schmelzpunkt der Krystalle darf nur wenig unter 68,5° liegen. Für die durch die Stearinsäurelösung eingeführte Menge Stearinsäure ist eine Korrektion von 0,005 g anzubringen. Liegt der Schmelzpunkt der isolierten Säure unter 68°, so muß die Säure noch einmal demselben Verfahren unterworfen werden.

7. Bestimmung der Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Clupanodonsäure.

Aus der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren erhält man einen vorläufigen Anhalt, welche Fettsäuren zu berücksichtigen sind. Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis wird man hauptsächlich auf Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Clupanodonsäure zu fahnden haben. Liegt die Jodzahl bei etwa 90, so hat man es mit praktisch reiner Ölsäure zu tun; liegt jedoch die Jodzahl viel höher, so muß man bei reinen pflanzlichen Ölen die Anwesenheit von Linolsäure und Linolensäure, bei Ölen der Seetiere die Anwesenheit von Clupanodonsäure und bei Gemischen die Anwesenheit aller genannten Säuren in Betracht ziehen. Die Anwesenheit von Linolensäure und Clupanodonsäure wird durch die Bromidprobe festgestellt und ihre Menge auch gewichtsanalytisch ermittelt. Hierzu verfährt man wie folgt:

0,3 g der Fettsäuren werden in Eisessig gelöst und die Lösung in einem verkorkten Kolben auf 5° abgekühlt. Nun wird Brom tropfenweise zugesetzt, bis die braune Farbe nicht mehr verschwindet. Bromwasserstoffsäureentwickelung ist einer zu hohen Temperatur beim Bromieren zuzuschreiben. Man läßt drei Stunden lang stehen, damit das Brom vollständig absorbiert werde, filtriert durch ein Faltenfilter und wäscht den Niederschlag viermal nacheinander mit je 10 ccm abgekühltem Äther. Der Rückstand auf dem Filter wird in einem Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Schmelzpunkt des Rückstandes liegt zwischen 175—180°, falls Linolensäurehexabromid (also trocknende Öle) vorliegt. Wenn der Rückstand bei 180° noch nicht geschmolzen ist, sich jedoch bei 200° C, oder darüber hinaus, schwärzt, so liegen Octobromide (also Öle der Seetiere) vor. Vermutet man ein Gemisch von Hexa- und Octobromiden, so werden die Bromide durch Kochen mit Benzol — worin die Octobromide unlöslich sind — getrennt

und die von dem Lösungsmittel befreiten Bromide mittels der Schmelzpunktsbestimmung identifiziert. In dem Filtrate kann man die Linolsäure unter Zuziehung einer von Farnsteiner gegebenen Methode annähernd als Tetrabromid bestimmen, indem man das in der Lösung vermutlich vorhandene Gemisch von Ölsäuredibromid und Linolsäuretetrabromid durch Verdampfen des Lösungsmittels gewinnt und mit heißem Petroleumäther (der zwischen 35—67,5° siedet) behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Linolsäuretetrabromid größtenteils ab, während Ölsäuredibromid in Lösung bleibt. Die abfiltrierten Krystalle müssen bei etwa 112° schmelzen.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Bestimmungen, die in meinem Laboratorium ausgeführt wurden.

	Öl	Äther-unlösliche Bromide Proz.
Hexabromide	Leinöl (Jodzahl 181)	29,06; 29,34
	- (- 184)	31,31; 30,44; 30,80
	- (- 190,4)	38,1; 42,0
	- , flüssige Säuren (Jodzahl 208)	34,9
	Candlenußöl	11,53; 11,23; 12,63
	Stillingiaöl	25,78
	Safloröl	1,65; 0,65
	Rüböl	2,4; 3,4
Octobromide	Japanfischöl, alte Proben	23,04; 23,32
	- frische Proben	44,2; 44,7
	Desodorisiertes Fischöl	38,42; 39,27
	Dorschleberöl, Norwegen	29,86; 30,36
	Dorschleberöl, Neufundland	39,1; 37,76
	Haifischleberöl	12,68; 15,08
	Robbentran	19,83; 19,93
	Walfischtran, alte Proben	12,38; 12,44
	- frische Proben	22,59; 27,77
	Walratöl	2,05

Betreffs fernerer Einzelheiten muß auf Lewkowitsch. Chemical Technology, 1909, Vol. I, S. 463 verwiesen werden.

8. Bestimmung der oxydierten Fettsäuren.

Mit dem Namen „oxydierte" Fettsäuren habe ich diejenige Klasse von Fettsäuren belegt, die sich in oxydierten Ölen und Fetten finden und sich durch ihre Unlöslichkeit in Petroleumäther von anderen Fettsäuren unterscheiden. Die „oxydierten" Fettsäuren werden nach Fahrions Methode bestimmt. 4—5 g des oxydierten Fettes oder Öles werden in der üblichen Weise mit alkoholischem Kali verseift. Der Alkohol wird abgedunstet, die Seife in heißem Wasser aufgelöst, in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Petroleumäther (der unter 80° siedet) durchgeschüttelt und dann stehen gelassen, bis sie sich ganz in zwei

Schichten geschieden hat. Die unlöslichen oxydierten Fettsäuren haften an den Wänden des Scheidetrichters oder bilden Klumpen unter der Petroleumätherschicht. Die wäßrige Lösung wird abgezogen, die Petroleumätherschicht abgegossen und die oxydierten Säuren nochmals mit Petroleumäther durchgeschüttelt, um okkludierte lösliche Fettsäuren auszuwaschen. Falls die Menge der oxydierten Fettsäuren groß ist, ist es ratsam, sie in Kalilauge zu lösen, die Seife mittels Salzsäure zu zersetzen und wie oben mit Petroleumäther auszuschütteln. Die zurückgebliebenen oxydierten Säuren werden in warmem Alkohol aufgelöst, die Lösung in eine tarierte Schale gebracht, der Alkohol abgedunstet und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Betreffs weiterer Untersuchung dieser Säuren vgl. Lewkowitsch, Chemische Technologie der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 579.

D. Untersuchung des Unverseifbaren.

Das Unverseifbare, welches, wie oben (S. 680) beschrieben, in Substanz isoliert worden ist, kann sofort weiter untersucht werden. Wenn keine Verfälschung der zu untersuchenden Probe mit Mineralöl, Harzöl oder Teeröl stattgefunden hat, wird die Menge des Unverseifbaren nur gering sein, da die in Ölen und Fetten natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen zumeist weniger als 1 Proz. betragen (vgl. oben S. 680). Bei den Wachsen ist jedoch, wie bereits oben ausgeführt, die Menge des Unverseifbaren beträchtlich — bis zu 50 Proz. Die Untersuchung des Unverseifbaren zerfällt daher in

I. die Untersuchung der natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen;
II. Auffindung und Bestimmung beigemischter unverseifbarer Substanzen.

I. Untersuchung der natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen.

a) In Ölen und Fetten.

Das Unverseifbare in natürlichen Ölen und Fetten besteht außer geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen, höheren aliphatischen Alkoholen, Farbstoffen, harzartigen Substanzen oder Eiweißkörpern entweder aus Cholesterin oder Phytosterin. Da, wie oben gezeigt, „Cholesterin" für animalische Öle und Fette, „Phytosterin" (zumeist Sitosterin) für vegetabilische Öle und Fette charakteristisch ist, so gibt die Untersuchung des Unverseifbaren ein Mittel an die Hand, zwischen animalischen und vegetabilischen Produkten zu unterscheiden. Liegt ein Gemisch animalischer und vegetabilischer Fette vor, so erhält man ein Gemisch beider Alkohole.

Man löst das Unverseifbare in einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols auf (Bömer, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs-

und Genußmittel 1898, S. 544) und stellt zum Krystallisieren hin. Sind nur geringe Mengen von Farbstoffen und harzartigen Substanzen zugegen, so erhält man in der Regel wohlausgebildete Krystalle; andernfalls löst man das Unverseifbare in 95 proz. Alkohol auf und entfernt die Farbstoffe durch Behandeln mit Tierkohle in der Wärme. Dann dunstet man das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und läßt krystallisieren. Die aus der Mutterlauge herausgenommenen Krystalle werden nun unter dem Mikroskop untersucht. Wenn entweder Cholesterin oder Sitosterin allein vorhanden ist, dann kann man zumeist deren charakteristische Krystallformen, wie sie in Fig. 132a und 132b gezeigt sind, beobachten. Sind jedoch Cholesterin und Sitosterin zugleich vorhanden, so liefert die mikroskopische Untersuchung sehr unsichere Resultate. Bömer zeigte, daß Mischformen erhalten werden (Figur 133), während ich in meiner eigenen Praxis häufig beim Umkrystallisieren von Cholesterin und Sitosterin nicht die Mischformen, sondern die Krystallformen beider Alkohole nebeneinander liegend fand. (Vgl. ferner Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. 1, S. 407.)

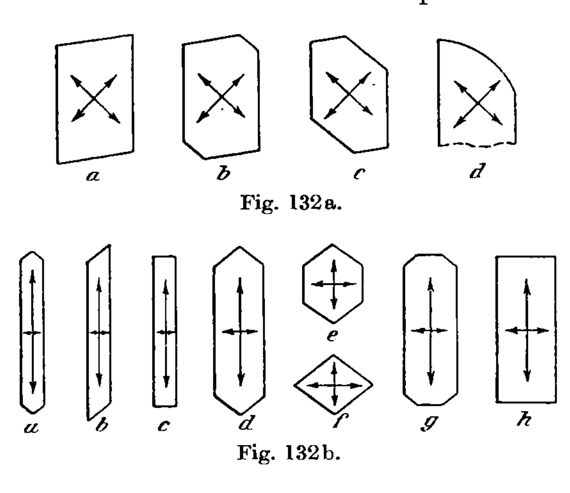


Fig. 132a.

Fig. 132b.

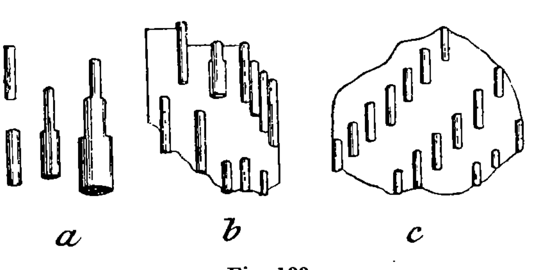


Fig. 133.

Die Unsicherheit der mikroskopischen Untersuchungsmethode wird jedoch durch die von Bömer ausgearbeitete Phytosterin-Acetatprobe beseitigt. Die alkoholische Lösung, aus welcher sich die Krystalle ausgeschieden haben, wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und in einer kleinen Schale kurze Zeit mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid pro 100 g des in Arbeit genommenen Fettes über einer kleinen Flamme erhitzt, wobei man die Schale mit einem Uhrglase bedeckt hält. Das Uhrglas wird dann abgenommen und der Überschuß des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird nun

Tab. IV.

Einige unverseifbare Substanzen und deren Kennziffern.

	Formel	Schmelzpunkt °C.	Jodabsorption	Acetate		Gewichtszunahme beim Kochen mit Essigsäureanhydrid[1]) Proz.
				Verseifungszahl	Schmelzpunkt °C	
Paraffin, Ceresin	—	38—82	3,9—4,0[2])	—	—	0
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	50	0	197,5	22—23	17,2
Octodecylalkohol	$C_{18}H_{38}O$	59	0	180,0	31	15,5
Cerylalkohol	$C_{26}H_{54}O$	79	0	132,3	65	11,0
Melissyl-(Myricyl)alkohol	$C_{30}H_{62}O$	85	0	116,7	70	9,6
Cholesterin	$C_{27}H_{46}O$	148,5	65,8[3])	131,1	114	10,9
Isocholesterin	$C_{27}H_{46}O$	137—138	(65,8)	131,1	unter 100	10,9
Phytosterin, Sitosterin	$C_{27}H_{46}O$	137—138	(65,8)	131,1	125,6—137	10,9
Stigmasterin	$C_{30}H_{48}O$	170	119,8[6])	120,4	141	9,9
Walratölalkohole	?	25,5—27,5	64,6—65,8[4])	161—190	—	—
Karnaubawachsalkohole	?	88—90	—	104,9	—	10,2
Wollwachsalkohole	?	44,4—48,9	36	136,2	—	10,84
Rohwollfettalkohole	?	—	—	150,6[5])	—	—
Bienenwachsalkohole	?	75—76; 65—66,1	—	99—103; 94—102	—	6,5—7,7; 3,8—4,1
Bienenwachskohlenwasserstoffe	?	49,5—59,2	20—22	—	—	—
Walratalkohole	?	46,7	—	184,9	—	15,64
Insektenwachsalkohole	?	78	—	123,5	—	8,12—8,87

[1]) Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, S. 14.
[2]) In meinem Laboratorium bestimmt.
[3]) Mittels Hüblschen Jodlösung fand Verfasser 67—68. Die Wijssche Lösung gibt falsche Resultate, bis über 145.
[4]) Die Jodzahlen der Fraktionen, in welche das Alkoholgemisch getrennt wurde (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, S. 135), wurden, wie folgt, gefunden: 1. 46,48; 2. 63,3; 3. 69,8; 4. 81,8; 5. 84,9.
[5]) Jodzahl 44,03.
[6]) Berechnet vom Verfasser unter der Annahme, daß 4 Atom Jod aufgenommen werden, weil Stigmasterin ein wohlcharakterisiertes Tetrabromid liefert.

mit einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols erwärmt und die Masse zum Krystallisieren hingestellt. Um sofortiges Erstarren oder Krystallisieren zu verhindern, werden einige ccm Alkohol zugesetzt. Die auskrystallisierten Acetate werden auf einem kleinen Filter gesammelt und mit etwas 95 proz. Alkohol gewaschen. Man bringt nun die Acetate in die Schale zurück, löst in 5—10 ccm absoluten Alkohols und läßt wieder krystallisieren. Die Krystalle werden abfiltriert und der Schmelzpunkt bestimmt. Da Cholesterinacetat bei 114,3—114,8° (korr.) schmilzt, während die aus verschiedenen Ölen und Fetten erhaltenen „Phytosterin"-acetate zwischen 125,6—137° (korr.) schmelzen, so kann schon aus dem Schmelzpunkte der zweiten Krystallisation ein vorläufiger Schluß gezogen werden, ob nur Cholesterin oder nur Phytosterin vorliegt. In zweifelhaften Fällen ist es erforderlich, noch mehrmals umzukrystallisieren. Ist der Schmelzpunkt der fünften Krystallisation unter 116° gefunden worden, so ist die Abwesenheit von Phytosterin mit Sicherheit erwiesen.

Betreffs der Auffindung von Stigmasterin und Brassicasterin sowie betreffs des Nachweises von sehr geringen Mengen von Paraffin, die z. B. dem Schmalze zugesetzt werden, um die Phytosterinacetatprobe illusorisch zu machen, vgl. J. Lewkowitsch. Chemical Technology, 1909, Vol. I, 477; 542 und Vol. II, 592.

b) In Wachsen.

Da die Wachse beträchtliche Mengen von höheren, in Wasser unlöslichen Alkoholen enthalten, die eine rasche Verseifung verhindern, ist es am besten, mit doppelt normaler alkoholischer Kalilauge unter Druck oder mittels Natriumalkoholats zu verseifen. Eine systematische Untersuchung des in Wachsen enthaltenen Unverseifbaren ist mit Schwierigkeiten verbunden und wird daher in der Handelsanalyse nur selten auszuführen sein. Der Leser sei daher hier auf Kap. IX der „Chemischen Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse" von J. Lewkowitsch und auf die Tabelle IV verwiesen.

Die Schmelzpunktsbestimmung des Unverseifbaren kann einen vorläufigen Anhalt über die Natur der vorliegenden Substanzen geben. Das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid gestattet, mit Sicherheit zwischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden und sogar auf die Anwesenheit gewisser Wachse, wie Walrat, zu schließen. Man kocht das Gemisch der unverseifbaren Substanzen mit der doppelten Menge von Essigsäureanhydrid kurze Zeit unter einem Rückflußkühler und beobachtet das Aussehen der noch heißen Lösung. Hat sich alles gelöst, so sind aliphatische Alkohole oder Cholesterin und „Phytosterin" vorhanden, die in ihre Acetate übergeführt worden sind. Schwimmt jedoch auf der heißen Essigsäureanhydridlösung ein ungelöstes Öl, so ist Paraffin oder Ceresin vorhanden. Die aliphatischen Alkohole bleiben zumeist auch in dem erkalteten Essigsäureanhydrid gelöst. Scheidet sich jedoch beim Erkalten aus der Lösung ein Krystall-

brei aus, so kann man auf das Vorhandensein von Cholesterin und „Phytosterin“ schließen, obwohl die Anwesenheit höherer aliphatischer Alkohole nicht ausgeschlossen ist.

II. Auffindung und Bestimmung beigemischter unverseifbarer Substanzen.

Das Vorhandensein beigemischter unverseifbarer Substanzen in Ölen und Fetten wird schon an einer abnorm niedrigen Verseifungszahl erkannt. Feste unverseifbare Substanzen, wie Paraffin und Ceresin, werden bei Abwesenheit von Wachsen durch ihren Aggregatzustand und Schmelzpunkt identifiziert. Zumeist, besonders bei flüssigen Fetten, besteht etwa beigemischtes Unverseifbares aus flüssigen Substanzen, welche einer der drei folgenden Gruppen angehören:

a) Mineralöle,
b) Harzöle,
c) Teeröle.

Alle drei Klassen von Ölen finden sich kaum nebeneinander vor. Wir brauchen daher nur das gleichzeitige Vorhandensein von Mineralöl und Harzöl, oder Harzöl und Teeröl ins Auge zu fassen.

Es sei hierbei bemerkt, daß ein gewisser Prozentsatz von Mineralölen nicht immer als Verfälschung anzusehen ist, da häufig (bei Brennölen oder Schmierölen) den fetten Ölen Mineralöl eingestandenermaßen zugemischt wird. Um die Natur des isolierten, unverseifbaren Öles näher kennen zu lernen, wird eine zur Untersuchung hinreichende Menge dargestellt und zunächst das spezifische Gewicht bestimmt. Da die in Frage kommenden Mineralöle ein spez. Gew. von 0,84—0,92, die Harzöle das spez. Gew. von 0,96—1,01 haben, während die Teeröle ein über 1,01 liegendes spez. Gew. zeigen, so kann das spezifische Gewicht, falls nur ein Öl vorliegt, einen Anhalt geben. Liegt ein Gemisch von Mineralöl und Harzöl vor, so gewährt die Liebermann-Storchsche Reaktion das sicherste Mittel, Harzöl qualitativ nachzuweisen. Hierzu wird 1—2 ccm des unverseifbaren Öles in einem Probierrohre unter leichtem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid durchgeschüttelt. Nach dem Abkühlen zieht man die untere Schicht mittels einer fein ausgezogenen Pipette ab und prüft die Lösung, wie oben (S. 685) beschrieben. Bei Anwesenheit von Harzöl tritt eine prächtig violette, unbeständige Farbe auf. (Es ist zu beachten, daß Cholesterin eine ähnliche Farbenreaktion gibt.) Das Vorhandensein von Harzöl kann auch durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens konstatiert werden, da Mineralöle die Ebene des polarisierten Lichtes nur sehr wenig ablenken, während Harzöle ein sehr starkes Drehungsvermögen zeigen. (Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß auch die bei der Destillation des Wollfettes entstehenden Kohlenwasserstoffe, wie Lewkowitsch zuerst nachgewiesen hat, optisch aktiv sind.)

Die quantitative Bestimmung von Harzöl in Mineralöl wird am besten mittels der Valentaschen Methode ausgeführt. 10 ccm Eisessig lösen

Tab. V. Vegetabilische

Klasse	Gruppe	Öl	Kennziffern: Spezifisches Gewicht °C.	Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt °C.	Schmelzpunkt °C.	Verseifungszahl KOH mg	Jodzahl Proz.	Reichert- (R.) oder Reichert-Meißl- (R.-M.)zahl $^1/_{10}$ N.-KOH ccm	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares Proz.
Trocknende Öle		Leinöl	15	0,9315—0,9345	— 27	— 20	192—195	171—201	—	95,5
		Tungöl, Chinesisch. (Japan.) Holzöl	15	0,9360—0,9432	unter — 17	—	193	150—165	—	92,2
		Candlenußöl (Bankulnußöl)	15,5	0,9256	—	flüssig bei — 18	192,6	163,7	—	95,5
		Hanföl	15	0,9255—0,9280	— 27	—	192,5	148	—	—
		Walnußöl	15	0,9250—0,9260	— 27,5	—	195	145	—	95,4
		Safloröl	15,5	0,9251—0,9280	—	—	186,6—193,3	129,8—149,9	1,54 (R.-M.)	95,37
		Mohnöl	15	0,9240—0,9270	— 18	—	195	133—143	0	95,2
		Sonnenblumenöl	15	0,9240—0,9258	— 18,5	—	193,5	119—135	—	95
Halbtrocknende Öle	Baumwollsamenölgruppe	Leindotteröl (Deutsches Sesamöl)	15	0,9200—0,9260	— 18	—	188	135—142	—	—
		Sojabohnenöl	15	0,9242—0,9270	— 8	—	192,7	137—141	—	95,5
		Kürbiskernöl	15	0,9237	— 15,5	—	188,4	123—130	—	96,2
		Maisöl	15,5	0,9213—0,9255	— 10 bis — 20	—	188—193	113—125	4—5 (R.-M.)	93—96
		Kapoköl	18	0,9199	—	—	181	116	—	94,9
		Baumwollsamenöl	15	0,9220—0,9250	—	3 bis 4	193—195	108—110	—	95—96
		Sesamöl	15	0,9230—0,9237	— 5	—	189—193	103—108	1,2 (R.-M.)	95,7
		Bucheckernöl	15	0,9200—0,9225	— 17	—	191—196	104—111	—	95,2
		Paranußöl	15	0,9180—0,9185	0 bis 4	—	193,4	106,2	—	—
		Curcasöl, Purgiernußöl	15,5	0,9204	— 8	—	193,2	98—110	0,5 (R.-M.)	95,3
		Crotonöl	15	0,9500	— 16	—	210—215	102—104	12—13,6 (R.-M.)	89,0
	Rübölgruppe	Ravisonöl	15,5	0,9183—0,9217	— 8	—	174—179	101—122	—	—
		Hedericböl	15	0,9175	— 8	—	174	105	—	—
		Rüböl (Colza)	15,5	0,9132—0,9168	— 2 bis — 10	—	170—179	94—102	0,3	95,1
		Schwarzsenföl	15	0,916—0,920	— 17	—	174	96—110	—	95,1
		Weißsenföl	15,5	0,914—0,916	— 8 bis — 16	—	170—174	92—97	—	96,2
		Rettigöl	15	0,9175	— 10 bis — 17,5	—	173—178	93—96	0,33 (R.-M.)	95,9
		Jambaöl	15	0,9154	— 10 bis — 12	—	172,3	95,4	—	—
Nichttrocknende Öle	Mandelölgruppe	Kirschkernöl	15	0,9234	— 19 bis — 20	—	193—195	110—114	—	—
		Aprikosenkernöl	15,5	0,9195	— 14	—	192,5	96—108	0	95,4
		Pflaumenkernöl	15	0,9160—0,9195	— 5 bis — 6	—	191,5	93,3—100,3	—	—
		Pfirsichkernöl	15	0,918—0,9215	unter — 20	—	192,5	93—109	—	—
		Mandelöl	15	0,9175—0,9195	— 10 bis — 20	—	191	93—97	—	96,2
	Olivenölgruppe	Arachisöl (Erdnußöl)	15	0,9170—0,9209	— 3 bis 0	0	190—196	83—100	—	95,8
		Haselnußöl	15	0,9146—0,9170	— 17	—	192	83—90	0,99 (R.-M.)	95,6
		Olivenöl	15	0,916—0,918	— 6 bis 2	—	185—196	79—88	0,3	95
		Olivenkernöl	15	0,9184—0,9191	—	—	183	87,4	—	—
		Benöl	15	0,9120—0,9198	0	—	—	82	—	—
		Traubenkernöl	15	0,935	— 10 bis — 13	—	178,5	96	0,46 (R.-M.)	92,13
	Rizinusölgruppe	Rizinusöl	15,5	0,9600—0,9679	— 10 bis — 18	—	183—186	83—86	1,4	—

Refraktion: Butterrefraktometer °C.	Refraktion: Butterrefraktometer Skalenteile	Acetylzahl	Variabelen: Acetylzahl	Variabelen: Säurezahl KOH mg	Variabelen: Unverseifbares Proz.	Kennziffern der Fettsäuren: Spezifisches Gewicht °C.	Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt °C.	Erstarrungspunkt Titer °C.	Schmelzpunkt °C.	Neutralisationszahl KOH mg	Jodzahl Gesamt-Fettsäuren	Jodzahl Flüssige Fettsäuren	Refraktion °C.	Refraktion
20 40	84—90 72,5	— —	3,98	0,8—8,4	0,42—1,1	15,5	0,9233	13—17	19,4 bis 20,6	17—21	197	179—182	190—201	60	1,4546
—	—	—	—	7,6—12	0,44	—	—	31; 34	37,2	31; 43,8	188,8	144—159	—	—	—
15	76	—	9,86	8,1	0,76	—	—	13	—	20—21	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1,08	—	—	15	16,6	18—19	—	141	—	—	—
40	64,8	—	—	—	—	—	—	16	—	16—18	—	150	167	—	—
40	65,2	—	16,1	0,33—20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	63,4	—	—	0,7—11	0,43	100	0,8886	16,5	16,2	20,5	199	139	150	60	1,4506
25	72,2	—	—	11,2	0,31	—	—	18	—	22—24	201,6	124—134	154,3	60	1,4531
—	—	—	—	—	—	—	—	14—13	—	18—20	—	136,8	165,4	—	—
—	—	—	—	4,5	0,22	—	—	24	—	28	—	119	—	—	—
25	70,2—72,5	—	—	—	—	—	—	24,5	—	28—29	197	—	—	—	—
—	—	—	7,5 bis 8,75	1,7—20,6	1,35—2,86	—	—	16—14	—	18—20	198,4	119,5	140—144	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,9162	24—23	—	29	191	108	—	—	—
25	67,6—69,4	—	7,6—18	0	0,73—1,64	15,5	0,9206 bis 0,9219	32—35	32—35	35—38	202—208	111—115	147—151	60	1,4460
25	68	—	—	0,23 bis 66 (!)	0,95—1,32	—	—	23,5	22,9 bis 23,8	26—32	200,4	110,45	129—136	60	1,4461
—	—	—	—	—	—	—	—	17	—	23—24	—	114	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	32—25	—	20	—	108	—	—	—
25 40	65 56,5	— —	7,5	0,7—8,5	0,5—0,58	—	—	26,5 bis 25,7	28	27,5 bis 30,5	—	105,1	—	—	—
27	77,5	—	19—32	—	0,55	—	—	16,7	19	—	201	111,5	—	—	—
20	73—74	—	—	4,8—12	1,45—1,66	100	0,8802	—	—	—	—	—	124,2	—	—
25	70,5—71,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	68	—	14,7	1,4 13,2	0,58—1	100	0,8758	16	12—13	16—19	185	99—103	121—125	60	1,4991
40	59,5	—	—	1,36 bis 7,35	—	—	—	15,5	—	16	—	109,6	—	—	—
40	58,5	—	—	5,4	—	—	—	—	—	15—16	—	95,3	—	—	—
40	57,5	—	—	14,5	—	—	—	15—13	—	20	—	97,1	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	16—11	—	19—21	173,9	96,1	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	15—13	—	19—21	189	109	124,7	—	—
25	66,6	—	—	0,64	—	—	—	0	—	3,4	194	103	111,5	—	—
—	—	—	—	0,55	—	—	—	15—13	—	20—22 3,5	200,5	103 (!)	98,6	—	—
25	66,1—67,2	—	—	—	—	—	—	—	13 bis 13,5	10—18	200,9	94—101	101,9	—	—
25	64,4	—	—	1,5	—	—	—	5	10,1 bis 11,8	13—14	204	93—96,5	101,7	60	1,4161
25	66—67,5	—	—	1,2 bis 32 (!)	0,54—0,94	100	0,8790	26	29,2	27,7—32	201,6	96—103	105—128	60	1,4461
—	—	—	3,2	—	0,5	—	—	19—20	—	22—24	200,6	90,3	91,3-97,6	—	—
25	62,4	—	10,64	1,9—50	0,46—1	100	0,8749	22—17	17,2 bis 26,4	24—27	193	86—90	95,5 bis 103,5	60	1,4410
—	—	—	—	2—3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	16,2	—	—	—	20—18	—	24	187,4	99	—	—	—
25	78	146,7 bis 150	—	0,14 bis 14,61	—	15,5	0,9509	3	—	13	192,1	87—9	106,9	60	1,4546

Tab. VI. Animalische

Klasse	Gruppe	Öl	Kennziffern: Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert- (R.) oder Reichert-Meißl- (R.-M.)zahl	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares
			°C.		°C.	°C.	KOH mg	Proz.	1/10 N.-KOH ccm	Proz.
Öle von Seetieren	Fischöle	Menhadenöl	15,5	0,927—0,933	— 4	—	190,6	139—173	1,2	—
		Sardinenöl	15	0,9330	—	—	—	161—193	—	94,5
		Japan. Sardinenöl (Japan. Fischöl)	15	0,9160	—	20—22	189,8—192,1	100—164	—	96—97
		Heringsöl	15,5	0,9202—0,939	—	—	171—194	123,5—142	—	95,64
		Stichlingsöl	—	—	—	—	—	162,0	—	95,78
		Störöl	15	0,9236	—	—	186,3	125,3	—	—
		Sprottenöl	15,5	0,9284	—	—	—	—	—	—
	Leberöle	Dorschleberöl	15	0,9210—0,9270	0 bis — 10	—	171,0—189	167	—	95,3
		Kabeljauleberöl	15	0,9298	—	—	188,8	154,2	—	93,3
		Skateleberöl	15	0,9307	—	—	185,4	157,3	—	94,7
		Thunfischleberöl	—	—	—	—	—	155,9	—	95,79
		Haifischleberöl (Arktisch)	15	0,9163	—	—	161,0	114,6	—	86,9
		Sejleberö	15	0,925	—	—	177—181	137—162	—	—
		Seehechtleberöl	15,5	0,9270	—	—	—	—	—	—
		Rochenleberöl	15,5	0,9280	—	—	—	—	—	—
		Lingleberöl	15	0,9200	—	—	184,1	132,6	—	—
	Trane	Robbentran	15	0,9155—0,9263	—2 bis —3	—	189—196	127—141	0,07—0,22	95,45
		Walfischtran	15,5	0,9250	unter — 2	—	188,0	121—136	0,7—2,04	93,5
		Delphintran (Körperöl)	15	0,9180	unter — 3	—	197,3	90,5	5,6	93,07
		Delphintran (Kinnbackenöl)	—	—	—	—	290	32,8	65,92	66,28
		Meerschweintran (Körperöl)	15	0,9258	— 16	—	195	—	23,5	—
		Meerschweintran (Kinnbackenöl)	15	0,9258	—	—	254—272	22—50	47,77—65,8	70,23
Öle von Landtieren		Hammelklauenöl	15	0,9175	0 — 15	—	194,7	74,2	—	—
		Pferdefußöl	15	0,913—0,927	—	—	195,0	73,8—90	—	—
		Ochsenklauenöl	15	0,914—0,916	0 — 15	—	194,3	69,3 — 70,4	—	—
		Eieröl	15	0,9144	8 — 10	22,25	184,4—190,2	68,5—81,6	0,40—0,7 (R.-M.)	95,16

Öle. Tab. VI.

Refraktion Butterrefraktometer °C.	Refraktion Butterrefraktometer Skalenteile	Variabelen: Acetylzahl	Variabelen: Säurezahl KOH mg	Variabelen: Unverseifbares Proz.	Kennziffern der Fettsäuren: Spezifisches Gewicht °C.	Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt °C.	Erstarrungspunkt Titer °C.	Schmelzpunkt °C.	Neutralisationszahl KOH mg	Jodzahl Gesamt-Fettsäuren	Jodzahl Flüssige Fettsäuren	Refraktion °C.	Refraktion
—	—	—	11,6	1,6—2,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4—21	0,52—0,86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	13,0	10—35	0,48—2,6	—	—	—	28,2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,8—44	0,99—10,7	—	—	—	—	—	178,5	—	—	—	—
—	—	—	21	1,73	—	—	—	—	—	181,5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	75	4—8	1—25	0,54—7,83	—	—	—	18,4—24,3	21—25	204—207	130,5—170	—	60	1,4521
—	—	—	—	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	10,6	—	0,97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,2—34	1,0—1,8	—	—	—	—	—	177,0	—	—	—	—
—	—	11,9	—	10,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,26—1,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	11,0	2,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	70	16,5	1,9—40	0,38—1,4	—	—	—	15,5—15,9	22—23	193 2	—	—	—	—
—	—	—	0,5—37	0,92—3,72	100	0,8922	—	23,9	27,0	—	131,2	144,7	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5,0	16,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	21.1	—	—	—	—	—	—
—	—	13,0	—	—	—	—	—	2.86	—	—	—	—	—	—
25	68,5	22,0	—	—	—	—	—	26,1—26,5	29,8—30,8	—	61,98—63,26	—	—	—
		—	1,2	1,7	—	—	—	—	34—39	194,9	72,9	—	—	—

Tab. VII. Vegetabilische

Klasse	Gruppe	Fett*)	Kennziffern								
			Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert (R.) oder Reichert-Meißl-(R.-M.)zahl	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares
			°C.		°C.	°C.	KOH mg	Proz.	$^1/_{10}$ N.-KOH ccm	Proz.
Vegetabilische Fette	Lorbeerölgruppe	Lorbeeröl	15	0,9332	25	32—34	197,9	68—80	1,6	—
		Mahuabutter	100 (100 = 1)	0,8981	19—22	28—31	190—194	53—67	0,5—0,9 (R.-M.)	94,82
		Mowrahsamenfett (M -Butter)	15	0,9175	36	42	188—192	50—62	—	94,76
		Macassaröl	15	0,9240	10	22	221,5	48—55	—	91,5
		Sheabutter (Galambutter)	15	0,9175	17—18	25,3	179—192	56,6	—	94,76
		Palmöl	15	0,921 - 0,9245	—	27—42,5	196—202	51,5	0,5	94,97
		Muskatbutter	15	0,945—0,996	41—42	38—51	154—191	40—52 (50—81)	1—1,2 (R.-M.)	—
	Kakaofettgruppe	Mkányifett	15	0,9298	38	40 -41	190,5	41,9	1,21 (R.-M.)	95,65
		Malabartalg	15	0,9150	30,5	36,5	188,7—192	38,2	—	0,2—0,44 (R.-M.)
		Kakaobutter	15	0,9500—0,976	23—21,5	28 -33	193,55	32—41	0,2—0,8 (R.-M.)	94,59
		Chinesischer Talg	15	0,9180	27—31	36—46	200,3	28—37	—	—
		Kokumbutter (Goabutter)	40 (15 = 1)	0,8952	37,6—37,9	41 42	187—191	33,6	0,1—1,5 (R.-M.)	95,1
		Borneotalg	—	—	—	35—42	—	(31?)	—	—
	Kokosnußölgruppe	Mocayaöl	—	—	22	24—29	240,6	24,63	7,0 (R.-M.)	—
		Maripafett	100 (15,5 = 1)	0,8686	24—25	26,5—27,0	270,5	17,35	4,45 (R.-M.)	88,88
		Palmkernöl	15 (15,5 = 1)	0,9520	20,5	23 28	242—250	13—14	5—6 (R.-M.)	87,6—91,1
		Kokosnußöl	40 (15,5 = 1)	0,9115	22—14	21—24	246—260	8—9,5	7—8,4 (R.-M.)	88,6—90
		Myrtenwachs	15	0,995	39—43	40—44	208,7	10,7	—	—
		Japanwachs	15	0,9700—0,980	48,5—53	50—54	217—237,5	4,9—8,5	—	90,6
		Dikaöl (Obaöl, Wild-Mangoöl)	—	0,8200	34,8	41,6	—	31,1	—	—

*) Betreffs der Untergruppen vgl. J. Lewkowitsch, Bulletin de la Soc. Chim. de France 1909.

Fette. **Tab. VII.**

Refraktion Butterrefraktometer °C	Refraktion Butterrefraktometer Skalenteile	Variabelen: Acetylzahl	Variabelen: Säurezahl KOH mg	Variabelen: Unverseifbares Proz.	Kennziffern der Fettsäuren: Spezifisches Gewicht °C	Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt °C	Erstarrungspunkt Titer °C	Schmelzpunkt °C	Neutralisationszahl KOH mg	Jodzahl Gesamt-Fettsäuren	Jodzahl Flüssige Fettsäuren	Refraktion °C	Refraktion
40	52,1	—	26,3	—	—	—	—	15,1	—	—	81,8	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	34,56	—	—	—	38—40	40,3	45	—	56,6	—	—	—
—	—	—	6,2—35,4	3,12	—	—	—	51,6—53,2	52—55	191,6	50—58	103,2	—	—
—	—	—	29,4	3,5	—	—	38	53,8	58	—	56—57,2	—	—	—
40	48—85	18	24—200	—	100	0,8701	—	35,9—45,5	47—50	205,6	53,3	94,6	—	—
		—	17—44,8	—	—	—	40	35,9	42,5	—	—	—	—	—
—	—	—	23,3	—	—	—	57,5	61,5	59—61,5	—	42,1	—	—	—
—	—	—	38	—	—	—	54,8	—	56,6	—	—	—	—	—
40	46—47,8	2,8	1,1—1,88	—	—	—	47—45	48,3	48—50	190	33—39	—	60	1,422
25	1,4628	—	2,2—7,5	—	—	—	—	45,2—53,5	53—57	182—208	30—39	—	—	—
		—	21	—	—	—	59,4	—	60—61	198,9	—	—	—	—
—	—	—	20	—	—	—	53,5—54	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	22—20	—	23—25	254	—	—	—	—
—	—	—	—	—	100 (15,5 = 1)	0,8230	25	—	27,5—28,5	—	12,15	—	—	—
40	36,5	1,9—8,4	8,36	—	—	—	—	20,5—25,5	25—28,5	258—264	12,0	—	60	1,4310
40	+ 34	0,9—12,3	5—50	—	98—99 (15,5 = 1)	0,8354	20—16	22,5—25,2	25—27	258—266	8,4—9,3	18,6	60	1,4295
—	—	—	3—4,4	—	—	—	46	—	47,5	230,9	—	—	—	—
—	—	27—31,2	7,33	1,1—1,63	98—99 (15,5 = 1)	0,8480	53,0—56,5	59,4	56—62	213,7	—	—	—	—
—	—	—	19,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

XLII (Conférence: Les corps gras).

Tab. VIII. Animalische

Klasse	Gruppe	Fett	Spezifisches Gewicht °C.	Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt °C.	Schmelzpunkt °C.	Verseifungszahl KOH mg	Jodzahl Proz.	Reichert- (R.) oder Reichert-Meißl- (R.-M.)zahl 1/10 N.-KOH ccm	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares Proz.	Refraktion Butterrefraktometer °C.	Refraktion Butterrefraktometer Skalenteile
Animalische Fette	Trocknende Fette	Eisbärfett	15	0,9256	—	—	187,9	147	—	—	—	—
	Halbtrocknende Fette	Auerhahnfett	15	0,9296	—	—	201,6	121,1	2,1	—	—	—
		Hasenfett	15	0,9349	17—23	35—40	200,9	102,2	1,59	95,4	40	49
		Kaninchenfett (wild)	15	0,9393	17—22	35—38	199,3	99,8	0,7	—	—	—
		Kaninchenfett (zahm)	15	0.9342	22—24	40—42	202,6	67,6	2,8	95,5	40	49
		Wildentenfett	—	—	15—20	—	198,5	84,6	1,3	—	—	—
		Hausentenfett	—	—	22—24	36—39	—	58,5	—	—	—	—
		Pferdefett	15	0,9189	43—30	34—54	195—197	71—86	0,2—0,4	95—96	40	53,7
	Nichttrocknende Fette	Pferdemarkfett	15	0,9204—0,9221	24—20	35—39	199,8	79,1	1	—	—	—
		Gänsefett (Hausgans)	15	0,9274	18—20	32—34	193,1	67—71	0,98	95	40	80—90
		Wildgansfett	15	0,9158	18—20	—	196	99,6	0,2—0,3 (R.-M.)	—	—	—
		Schweinefett	15	0,934—0,938	27,1 bis 29,9	36 bis 40,5	195,4	50—70	—	93—96	40	48,6 bis 5[illegible]
		Wildschweinfett	15	0,9424	22—23	40—44	195,1	76,6	0,68	—	—	—
		Rindermarkfett	15	0,9311—0,9380	31—29	37—45	199	55,4	1,1	—	—	—
		Knochenfett	15	0,914—0,916	15—17	21—22	190,9	46—55,8	—	—	—	—
		Rindstalg	15	0,943—0,952	35—27	45—40	193,2 bis 200	38—46	0,25	95,6	40	49
		Hammeltalg	15	0,937—0,953	36—41	44—45	192—195,2	35—46	—	95.5	—	—
		Butterfett	15	0,926—0,940	20—23	28—33	227	26—38	12,5 bis 15,2	86,5 bis 89,8	40	41—42
		Hirschtalg	15	0,9670	39—48	49—52	199,9	20,5—25,7	1,66	—	40	44,5

Tab. IX.

Klasse	Gruppe	Wachs	Spezifisches Gewicht °C.	Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt °C.	Schmelzpunkt °C.	Verseifungszahl KOH mg	Jodzahl Proz.
Wachse	Flüssige Wachse	Walratöl	15	0,8799—0,8835	—	—	125,2—132,6	81—9[illegible]
		Döglingtran	15	0,8764	—	—	123—135,9	67—8[illegible]
	Vegetabilische Wachse	Karnaubawachs	15	0,990—0,999	80—81	85—86	79—95	13,5
	Animalische Wachse	Wollwachs (Wollfett)	17	0,9413—0,9449	30—30,2	31—35	102,4	17,1—28[illegible]
		Bienenwachs	15	0,964—0,970	60,5—62,8	61,5—64,4	90—98	7,9—11
		Walrat	15	0,905—0,960	42—47	42—49	123—135	—
		Insektenwachs (Chinesisch. Wachs)	15	0,926—0,970	80,5—81	80,5—83	80,5—93	—

Variabelen			Kennziffern der Fettsäuren									
Acetylzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl		Refraktion	
	KOH mg	Proz.	° C.		° C.	Titer ° C.	° C.	KOH mg	Gesamt-Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren	° C.	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	5,9	—	15	0,9374	25—28	—	30—33	199,3	120	—	—	—
—	2,73	—	15	0,9361	36—40	—	44—47	209	93,3	—	40	Butterrefr. 36
—	7,2	—	15	0,9246	35—36	—	39—41	209,5	101,1	—	—	—
—	6,2	—	15	0,9264	37—39	—	40—42	218,1	64,4	—	40	Butterrefr. 36
—	1,5	—	—	—	30—31	—	36—40	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0—2,44	—	—	—	37,7	33,7	37,5-39,5	202,6	84—87	—	—	—
—	1	—	15	0,9182—0,9289	36—34	—	42—44	210,8 bis 217,6	71,8 bis 72,2	—	—	—
—	0,59	—	15	0,9257	31—32	—	38—40	202,4	65,3	—	—	—
—	0,86	—	15	0,9251	33—34	—	34—40	196,4	65,1	—	—	—
2,6	0,54 bis 1,28	0,23	99	0,8445	39	41—42	43—44	201,8	64	92,1[1] — 90-106[2]	60 — 22	1,4395 Oleorefr. —30
—	2,6	—	15	0,9333	32,5—33,5	—	39—40	203,6	81,2	—	—	—
4,2	1,6	—	15	0,9300—0,9309	37,9—38	—	44—46	204,5	55,5	—	—	—
11,3	29,6—53	0,5—1,8	—	—	28	—	30	200	55,7-57,4	—	—	—
[illegible]—8,6	3,5—50	—	100 (100=1)	0,8698	—	37,9 bis 46,2	43—44	197,2	41,3	92,4	60	1,4375
—	1,7—14	—	—	—	41	40,15-48,2	49—50	210	34,8	92,7	60	1,4374
[illegible]—8,6	0,45 bis 35,38	—	37,75 (15,5=1)	0,9075	33—38	—	38—40	210-220	28—31	—	60	1,437
—	3,5	—	15	0,9685	46—48	—	50—52	201,3	23,6	—	—	—

[1]) Europäische Schmalze. [2]) Amerikanische Schmalze.

Wachse.

Reichert- (R.) oder Reichert-Meißl- (R.-M.) zahl	Refraktion		Variabelen		Kennziffern der Fettsäuren							
	Butterrefraktometer		Acetylzahl	Säurezahl	Fettsäuregehalt	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl
⅒N.-KOH ccm	° C.	Skalenteile		KOH mg	Proz.	° C.		° C.	Titer ° C.	° C.		Proz.
1,3	40	46,2	4,5—6,4	—	60—64	15,5	0,899	16,1	11,1—11,9	13,3	281—294	83,2—85,6
1,4	—	—	4,1—6,4	—	61—65	—	—	10	8,3—8,6	10,3—10.8	—	82,7
—	—	—	55,24	4—7	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	23,3	—	59,8	—	—	40	—	41,8	327,5	17
0,34—0,54	62	29,5—30	15,24	16,8—21,2	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,63	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

bei 50° 0,2833—0,6849 g oder 2,6 —6,5 Proz. Mineralöl, während von Harzöl 1,7788 g oder 16,9 Proz. gelöst werden. Man vermischt 2 ccm des Unverseifbaren in einem Reagenzglase mit 10 ccm Eisessig und hält das lose mittels eines Korkens verschlossene Rohr 5 Minuten im Wasserbade, wobei man häufig durchschüttelt. Alsdann wird durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und der mittlere Anteil des Filtrates aufgefangen. Ein Teil desselben wird genau abgewogen und die darin enthaltene Essigsäure durch Titrieren bestimmt. Der Unterschied zwischen dem Prozentgehalt der angewandten Säure und der nun gefundenen Menge gibt die Menge des ungelösten Öles an (vgl. Lewkowitsch, Techn. der Öle und Fette, Bd. II, S. 536).

Liegt ein Gemisch von Mineralöl und Teeröl vor, so wird die Anwesenheit des letzteren mit Hilfe von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 nachgewiesen. Teeröle geben eine durch beträchtliche Temperaturerhöhung charakterisierte Reaktion, während reine Mineralöle sich nur leicht dabei erwärmen.

Betreffs des Valentaschen Vorschlages, die unverseifbaren Öle mit Dimethylsulfat zu behandeln, vgl. J. Lewkowitsch, Chem. Technology, 1909, Vol. I, S. 488.

Mit Hilfe der vorstehenden Tabellen V—IX [1]), die nach einem nahezu natürlichen Systeme angeordnet sind, wird es nicht schwer fallen, unter Einhaltung der Reihenfolge der im Vorangehenden beschriebenen Untersuchungsmethoden eine vorliegende Probe eines einzigen Individuums zu identifizieren. Eine Reihe von Beispielen, welche als Anleitung zur Untersuchung komplizierterer Probleme dienen können, finden sich in Kap. XI der „Chemischen Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse" von J. Lewkowitsch zusammengestellt. Man vergleiche auch die im folgenden Abschnitte erwähnten speziellen Methoden.

[1]) Vollständigere Tabellen finden sich in Lewkowitsch, Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie. Braunschweig 1902.

Spezielle Methoden der Öl- und Fettindustrie.[1])

Von

Dr. J. Lewkowitsch.

A. Ölsaaten, Ölkuchen, Rohfette usw.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Rohmaterialien der Öl- und Fettindustrie werden dieselben in möglichst fein zerkleinertem Zustande mit Äther, Petroläther oder ähnlichen Lösungsmitteln extrahiert. Das Zerkleinern der harten Ölsaaten kann durch Quetschen im Porzellanmörser geschehen, den man, um bereits ausgeflossenes Fett nicht zu verlieren, nachher mit dem Extraktionsmittel ausspült. Auch mittels einer gewöhnlichen Kaffeemühle lassen sich Ölsaaten gut vermahlen, doch sind dabei Verluste an Öl nicht ganz zu vermeiden. Eine kleine Laboratoriumsmühle, deren Dimensionen es erlauben, sie mitsamt der in ihr gemahlenen Probe in den Extraktionsapparat zu bringen, hat Max Lehmann (Chem.-Ztg. 18, 412; 1894) konstruiert. Ist der Feuchtigkeitsgehalt der Substanzen ein beträchtlicher, so werden dieselben, wo dies ohne Veränderung des Fettes angängig ist, zuvor im Trockenschrank getrocknet. Ist aber eine Oxydation oder der Verlust flüchtiger Anteile hierbei zu befürchten, so gelingt die Extraktion des Fettes auch aus den feuchten Substanzen bei Verwendung von Petroläther (vollkommen unterhalb 80° siedend). Äthyläther, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform sind nur bei trockenen Substanzen zu verwenden. Die Wahl des Lösungsmittels ist nicht immer gleichgültig; im allgemeinen extrahiert Schwefelkohlenstoff mehr fremde Substanzen als Äther oder Petroleumäther.

Von den vielen vorgeschlagenen Extraktionsapparaten erfreut sich derjenige von Soxhlet weitester Verbreitung; er ist in Figur 134 abgebildet. Man füllt eine gewogene Menge (20—50 g) der Substanz in eine Hülse aus Filtrierpapier, die man entweder fertig beziehen oder durch Rollen des Papiers um ein zylindrisches Holzstück selbst

---

[1]) Behufs weiterer Information über die hier behandelten Gegenstände vgl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905.

herstellen kann. Alsdann verbindet man das Rohr *B* mit einem Kölbchen von 100—200 ccm Inhalt, gießt das Extraktionsmittel bei *A* auf, bis es durch den Heber *D* abfließt, gibt noch eine weitere kleine Menge hinzu, verbindet *A* mit einem Rückflußkühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade.

Bei Anwendung dieser Form des Extraktors ist man stets im Zweifel, wann die Extraktion beendet ist, und sie dauert daher meist länger, als erforderlich, so daß Zeit und auch Lösungsmittel verloren werden. Daher bedient man sich mit Vorteil der von Lewkowitsch (Journ. Chem. Soc. 1889, 360) angegebenen, durch Figur 135 erläuterten Form des Soxhletschen Apparates; nach gewissen Zeitintervallen wird eine Probe in ein Uhrglas entnommen und auf etwaigen Fettgehalt durch Verdunstenlassen geprüft.

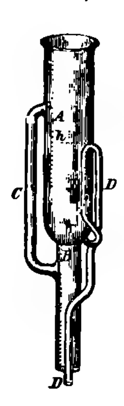
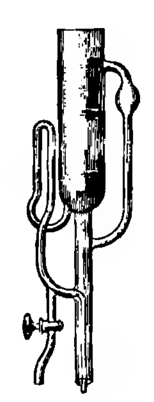


Fig. 134.


Fig. 135.

Ist die Extraktion beendet, so hört man mit dem Erwärmen auf, destilliert den Inhalt des Kölbchens auf dem Wasserbade ab, trocknet und wägt. Da Äthyläther aus feuchten Substanzen nicht nur beträchtliche Mengen Wasser, sondern auch Nichtfette zu lösen vermag, so tut man gut, bei Verwendung desselben nach dem Abdestillieren das Fett nochmals mit Petroläther aufzunehmen.

Das Trocknen kann in der Weise geschehen, daß man das Kölbchen in einen auf 100—105° geheizten Trockenkasten legt und von Zeit zu Zeit umwendet. Wenn alle Wassertröpfchen am Boden des Kölbchens verschwunden sind, kann man das Trocknen als beendet ansehen, wovon man sich durch nochmaliges Wägen nach halbstündigem Trocknen überzeugt. Bei trocknenden Ölen erhitzt man in einem Ölbade auf 100—105°, während man mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korks einen langsamen Strom trockener Kohlensäure oder Wasserstoffs über die Oberfläche des geschmolzenen Fettes streichen läßt. Die Natur des extrahierten Fettes wird nach den im vorigen Kapitel besprochenen Methoden bestimmt. Bei Ölsaaten und Ölkuchen lehrt eine genaue mikroskopische Betrachtung deren Herkunft, Reinheit usw. kennen. Es muß in dieser Hinsicht auf Spezialwerke, wie J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, S. 244 und 278 ff. verwiesen werden.

B. Speiseöle, Speisefette.

Die Untersuchung der Speiseöle wird nach den im vorigen Kapitel angegebenen Methoden ausgeführt. Zumeist handelt es sich darum, in Tafelölen, die unter dem Namen Olivenöl verkauft werden, Baumwollsamenöl, Sesamöl und Erdnußöl nachzuweisen. Von Wichtigkeit ist

die Bestimmung der Säurezahl, obwohl auf Grund einer etwas hohen (über 2 liegenden) Säurezahl allein eine Probe nicht verurteilt werden sollte. Ausschlaggebend muß vielmehr stets die Schmackhaftigkeit sein. Von den Speisefetten seien hier nur kurz die folgenden besprochen:

1. Butter.

Hier kann nur die Untersuchung des Butterfettes behandelt werden. Zunächst wird das Butterfett durch Schmelzen der Probe und Abgießen des geschmolzenen, klar abgeschiedenen Fettes durch ein trockenes Faltenfilter dargestellt. Als Vorprobe dient die Refraktometeranzeige (S. 665). Von Wichtigkeit ist die Bestimmung der Reichert-Wollnyschen Zahl (S. 674), die bei einer normalen Butter oberhalb 24 liegen sollte. Ist eine niedrigere Zahl beobachtet worden, so ist der Verdacht einer Fälschung mit anderen tierischen Fetten oder mit pflanzlichen Fetten begründet, falls nicht etwa eine „anormale" Butter vorliegt. Erstere werden meist in der Form von Margarine der Butter einverleibt. War die benutzte Margarine mit dem gesetzlich vorgeschriebenen Sesamölgehalt hergestellt worden, so gibt der positive Ausfall der Baudouinschen Reaktion (S. 683) den nötigen Fingerzeig; anderenfalls muß man die Bestimmung der Verseifungszahl, des spezifischen Gewichtes usw. als weitere Kennzeichen heranziehen (vgl. Lewkowitsch, Chem. Techn. und Analyse, Bd. II, S. 441), sowie auch, da Margarine zumeist pflanzliche Fette enthält, die Phytosterinacetatprobe ausführen.

Mit Hilfe der letztgenannten Probe wird das Vorhandensein pflanzlicher Fette am raschesten erkannt. Von Wichtigkeit ist der Nachweis geringer Mengen von Kokosnußöl in Butterfett. Hierfür bediene man sich der Polenskeschen Methode (Arbeit. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **1904**, 543), die mangels besserer Methoden als eine Ergänzung der Phytosterinacetatprobe anzusehen ist.

Man verseift 5 g des filtrierten Butterfettes nach dem Leffmann-Beamschen Verfahren mit 20 g Glycerin und 2 ccm Natronlauge (bereitet aus gleichen Teilen Natronhydrat und Wasser) in einem 300-ccm-Kolben durch Erhitzen über freiem Feuer. Die Lösung läßt man bis unter 100° abkühlen, setzt 90 ccm Wasser hinzu und löst die Seife durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei etwa 50°. Die Lösung soll klar und fast farblos sein. Falls eine braune Lösung erhalten wird, muß der Versuch verworfen werden. Zu der heißen Seifenlösung setzt man 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure in 1000 ccm Wasser) und etwas gepulverten Bimsstein hinzu. Der Kolben wird unmittelbar darauf an dem Kühler befestigt. Der zu verwendende Apparat muß genau in allen Einzelheiten den in Fig. 136 gegebenen Dimensionen entsprechen. Die Wärmezufuhr muß so gehandhabt werden, daß innerhalb 19 bis 20 Minuten 110 ccm abdestilliert werden. Der Kühlwasserzufluß ist derart zu regulieren, daß das Destillat nicht bei einer höheren Temperatur als 20 bis 23° in den 110-ccm-Kolben abtropft. Sobald 110 ccm überdestilliert sind. wird der 110-ccm-Kolben entfernt und durch einen Maßzylinder von 20 ccm Inhalt ersetzt.

Das Destillat darf nicht durchgeschüttelt werden. Man senkt den Kolben fast vollständig in Wasser von 15⁰ ein; nach etwa 5 Minuten wird der Hals des Kolbens leicht erschüttert, so daß die an der Oberfläche schwimmenden Öltropfen an die Wandungen des Halses gebracht werden. Nach etwa weiteren 10 Minuten beobachtet man die Konsistenz der unlöslichen Säuren und konstatiert, ob sie eine feste oder halbfeste Masse oder ölige Tropfen bilden. Der Kolbeninhalt wird dann durchgemischt, indem man den verschlossenen Kolben vier- oder fünfmal umkehrt, energisches Durchschütteln jedoch vermeidet. 100 ccm werden durch ein Filter von 8 ccm Durchmesser abfiltriert und mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert, genau so wie bei dem Reichertschen Verfahren S. 674. Um die lösliche Säure vollständig zu entfernen, wird das Filter dreimal hintereinander mit je 15 ccm Wasser gewaschen, die nacheinander durch das Kühlrohr, den Maßzylinder von 20 ccm Inhalt und den 110-ccm-Kolben hindurchgespült worden waren. Das Kühlrohr, der Maßzylinder und der 110-ccm-Kolben werden dann in derselben Weise dreimal hintereinander mit je 15 ccm neutralisiertem 90 proz. Alkohol gewaschen, wobei man die Waschflüssigkeit gut ablaufen läßt, ehe eine neue Quantität auf das Filter gebracht wird. Das alkoholische Filtrat wird schließlich mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert. In der folgenden Tabelle I ist eine Anzahl der von Polenske veröffentlichten Werte für reine Butterfette und dieselben Butterfette mit Zusätzen von 10, 15 und 20 Proz. Kokosnußöl wiedergegeben. Der von Polenske eingeführte Ausdruck „neue Butterzahl“ ist von mir vermieden worden und wird besser ersetzt durch „Titrationszahl der unlöslichen flüchtigen Säuren“.

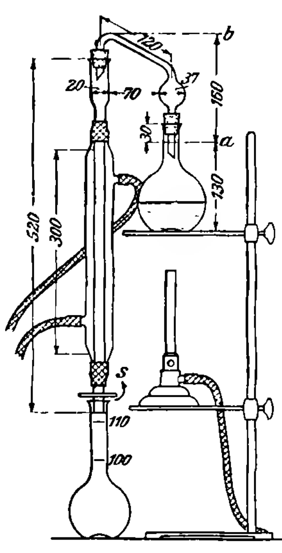


Fig. 136.

Polenske beanspruchte, mit Hilfe dieser Tabelle in annähernd quantitativer Weise die einer verfälschten Butter zugemischte Menge von Kokosnußöl bestimmen zu können, indem er sich auf die aus den angegebenen Zahlen ableitbare Forderung stützte, daß die für die Neutralisation der unlöslichen Fettsäuren erforderliche Menge von Alkali durch Zusatz von 1 Proz. Kokosnußöl um 0,1 ccm erhöht wird. Ein Beispiel möge die Berechnungsweise erklären: Angenommen, eine Probe von Butterfett ergab die Reichert-Meißl-Zahl 24,5 und erforderte für die Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren 3,0 ccm Dezinormalalkali. Die unlöslichen flüchtigen Fettsäuren waren von flüssiger Konsistenz. Gemäß der Tabelle I verlangt ein reines Butterfett von der Reichert-Meißl-Zahl 24,5 nur 1,6 ccm Dezinormalalkali für die Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren; daher war

Tab. I.

Titrationszahlen, d. h. Anzahl ccm $^{1}/_{10}$N.-KOH, erforderlich für die Neutralisation der

Nummer	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren
	Reines Butterfett		Dasselbe Butterfett, mit 10 Proz. Kokosnußöl versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 15 Proz. Kokosnußöl versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 20 Proz. Kokosnußöl versetzt	
1	19,9	1,35	18,7	2,4	18,1	2,9	17,6	3,3
2	21,1	1,4	19,7	2,3	19,2	3,0	18,5	3,6
3	22,5	1,5	21,0	2,5	20,4	2,9	19,8	3,5
4	23,3	1,6	22,0	2,5	21,5	3,1	21,0	3,7
5	23,4	1,5	22,3	2,4	21,7	3,1	21,2	3,7
6	23,6	1,7	22,5	2,5	21,9	3,3	21,4	4,0
7	24,5	1,6	23,3	2,5	22,4	3,1	21,7	3,7
8	24,7	1,7	23,8	2,9	22,9	3,5	22,1	3,9
9	24,8	1,7	23,5	2,7	22,7	3,2	—	—
10	24,8	1,6	23,4	2,5	22,8	3,0	22,1	3,6
11	25,0	1,8	23,0	2,7	23,3	3,1	21,8	3,6
12	25,1	1,6	23,5	2,5	23,1	3,0	22,5	3,8
13	25,2	1,6	23,4	2,6	22,9	3,0	22,3	3,7
14	25,3	1,8	24,0	2,9	23,5	3,5	22,6	4,1
15	25,4	1,9	24,2	3,0	23,7	3,6	22,6	4,1
16	25,6	1,7	24,1	2,7	23,3	3,1	22,7	3,7
17	25,4	1,7	23,8	2,6	23,0	3,1	—	—
18	26,2	1,9	25,0	3,1	24,2	3,6	23,6	4,0
19	26,5	1,9	25,0	2,9	24,1	3,5	23,2	4,1
20	26,6	1,8	25,4	2,9	24,6	3,3	23,9	3,8
21	26,7	2,0	25,2	3,2	24,5	3,6	23,7	4,2
22	26,8	2,0	24,8	3,0	24,2	3,4	23,5	4,0
23	26,9	2,1	25,2	2,9	24,1	3,6	23,2	4,2
24	26,9	1,9	24,9	2,9	24,0	3,3	23,3	4,0
25	27,5	1,9	25,7	2,7	24,9	3,3	24,0	3,9
26	27,8	2,2	26,0	3,1	25,0	3,7	—	—
27	28,2	2,3	26,1	3,1	25,1	3,8	24,5	4,4
28	28,4	2,3	26,5	3,5	25,7	4,0	25,1	4,5
29	28,8	2,2	26,8	3,3	26,0	3,9	—	—
30	28,8	2,5	27,1	3,5	26,3	4,0	25,4	4,7
31	29,4	2,6	27,6	3,8	26,9	4,2	—	—
32	29,6	2,8	27,5	3,8	26,2	4,2	25,5	4,9
33	29,5	2,5	27,4	3,5	26,6	4,1	25,4	4,7
34	30,1	3,0	27,8	3,8	26,9	4,4	26,2	5,0

ein Überschuß von 3,0 — 1,6 = 1,4 für die Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren erforderlich; die vorliegende Probe muß daher als mit Kokosnußöl verfälscht angesehen werden. Da je 0,1 ccm als 1 Proz. zugesetzten Kokosnußöles entsprechend angenommen wurde, so würde die Probe 14 Proz. Kokosnußöl enthalten. Beispiele 15 und 22 der vorstehenden Tabelle (24,2, 3.0 und 24,8, 3,0) deuten auf einen Zusatz von 10 Proz. Kokosnußöl hin. Die Probe, welche diese Zahlen lieferte, enthielt tatsächlich 10 Proz. Kokosnußöl. (Eine auf demselben Prinzipe beruhende, nur in der Ausführung abweichende Methode ist von Müntz und Coudon [Annal. de l'Inst. Nation. Agronom. 1904; vgl. Lewkowitsch, Chemical Technology, 1909, Vol. II, 695] beschrieben worden.)

Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß den Titrationszahlen keine solch entscheidende Bedeutung zuzulegen ist, wie ihnen anfangs zugeschrieben wurde, und daß sie im allgemeinen bei der Butterfettprüfung nicht mehr aussagen als die Reichert-Meißl-Zahlen. Betreffs des Nachweises von Talg und Schweinefett in Butterfett mittels der „Differenzzahl“ (Differenz der Schmelzpunkte) vgl. Lewkowitsch, Chemical Technology, 1909, Vol. I, 245.

2. Margarine.

Die Untersuchung des Margarinefettes erstreckt sich zunächst auf den Nachweis des gesetzlich vorgeschriebenen Sesamölzusatzes mittels der Baudouinschen Reaktion (S. 683) und die Bestimmung der Reichert-Wollnyschen Zahl. War die gesetzlich vorgeschriebene Milchmenge bei der Darstellung der Margarine nicht überschritten worden, so darf die Reichert-Wollnysche Zahl nicht höher als 2 sein. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die Margarine kein Kokosnußöl enthielt. Seitdem aber letzteres in der Margarinefabrikation verwendet wird, muß erforderlichen Falles die Reichertsche Methode durch die Polenskesche ergänzt werden. Margarine, die ausschließlich aus Kokosnußöl bestehen, sind leicht zu identifizieren mittels Reichert-Zahl, Verseifungszahl, Jodzahl und Titrationszahl der unlöslichen flüchtigen Säuren.

3. Schweinefett; Kunstschmalz; Schmalzsurrogate.

Die Prüfung des Schweinefettes auf Reinheit und der Nachweis von Surrogaten gehören zu den wichtigsten Aufgaben der Speisefettuntersuchung. Man beobachte zunächst die Refraktion im Butterrefraktometer und bestimme die Jodzahl des Fettes sowie der flüssigen Fettsäuren. Geben diese Anlaß zu einem Verdachte, so fahnde man auf die Anwesenheit von vegetabilischen Ölen und Fetten mittels der Phytosterinacetatprobe (S. 696). Vermutet man Kokosnußöl oder Palmkernöl, so bestimme man die Reichert-Meißlsche (Reichert-Wollnysche) Zahl (S. 674) sowie auch die Titrationszahl der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren (Polenskes Methode S. 712).

Der Nachweis von Talg oder Rindstearin ist ein schwierigeres Problem, betreffs dessen auf die Monographie „Schweinefett" in Lewkowitsch Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 380 und englische Ausgabe 1909, Vol. II, S. 610 verwiesen werden muß.

4. Schokoladenfette, Kakaobuttersurrogate.

Unter ersterem Namen fasse ich alle diejenigen Fette zusammen, die in der Fabrikation billiger Schokolade als Ersatz der teuren Kakaobutter dienen. Zumeist sind dies „Kokosnußölstearin" und „Palmkernstearin", die an ihrer niedrigen Jodzahl und hohen Verseifungszahl sowie an der Reichert-Meißlschen Zahl erkannt werden. Häufig wird diesen „Stearinen" durch Einverleibung von Talg oder Oleostearin ein höherer Schmelzpunkt gegeben. Von Wichtigkeit für die Bewertung ist die Bestimmung des Schmelzpunktes des Fettes sowie der Titertest der Fettsäuren.

C. Wollöle, Wollspicköle, Wollschmälzöle.

Unter diesen Handelsnamen versteht man Öle, die zum Einfetten — Schmälzen — der Wollfaser vor dem Spinnen und Weben benutzt werden. Diese Öle sind entweder reine fette Öle (Olivenöl, Schmalzöl, Ochsenklauenöl) oder Ölsäure oder Gemische derselben mit unverseifbaren Ölen (Mineralöle, Wollfettkohlenwasserstoffe).

Der Wert dieser Öle hängt ab von der Leichtigkeit, mit der sie beim Walken von der Faser entfernt werden, sowie ferner von ihrer Feuergefährlichkeit.

Der quantitative Nachweis des Unverseifbaren (S. 680) gewährt einen sehr wichtigen Anhalt. Dieser wird auch von den Feuerversicherungsgesellschaften verlangt, da, je höher der Gehalt an Unverseifbarem, desto höher die Versicherungsprämie bemessen wird.

Die Feuergefährlichkeit wird durch Bestimmung des Flammpunktes (S. 515 und 608) ermittelt; außerdem wird besonders bei reinen fetten Ölen und reinen Fettsäuren in Mackeys „Cloth Oil Tester" das Verhalten des Öles gegen Baumwollfaser bei etwas höherer Temperatur untersucht.

Dieser Apparat [1]) (Fig. 137) besteht wesentlich aus einem zylindrischen Wasserbade, das mittels eines Deckels, in dem ein Thermometer befestigt ist, verschlossen wird. Der Deckel trägt außerdem zwei Röhren *A* und *B*, durch welche Luft in der Richtung der Pfeile zugeführt und abgeführt wird. In dem Wasserbade steht ein Drahtnetzzylinder *C*, in welchen ein Baumwollpfropfen (Watte), der mit dem zu untersuchenden Wollöle getränkt ist, eingesetzt wird. Man wägt 7 g reiner Baumwolle ab und durchfeuchtet sie mit 14 g des zu unter-

[1]) Erhältlich von Reynolds and Branson, Leeds.

suchenden Öles in einer flachen Porzellanschale. Dies muß sorgfältig geschehen, damit das Öl gleichmäßig verteilt ist. Man verfährt am besten so, daß man die Watte vollständig zerzupft und sorgfältig mit dem Öle tränkt, denn der Erfolg des Versuches hängt in hohem Maße von der gleichförmigen Verteilung ab. Die geölte Watte wird in den Zylinder *C* gebracht, während man das Thermometer festhält, so daß die Watte um den Quecksilberkörper herum eingepackt wird. Das Wasser im Dampfmantel wird nun in wallendes Sieden gebracht, der Zylinder in das Bad eingesetzt, der Deckel über das Thermometer geschoben und mittels der Klammer *D* in seiner Lage festgehalten. Nach Verlauf etwa einer Stunde, während welcher das Wasser in heftigem Kochen erhalten wird, beobachtet man die Temperatur. Es ist erforderlich, Feuchtigkeit sorgfältig auszuschließen.

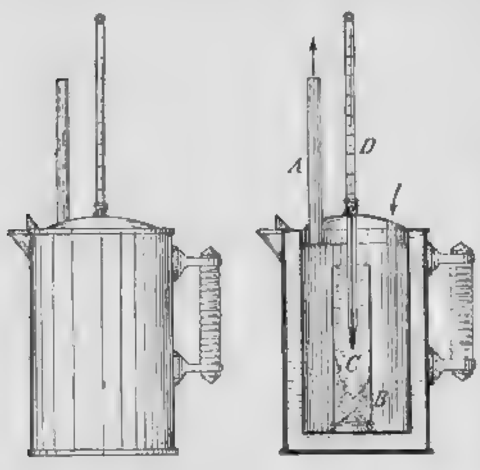


Fig. 137.

Wenn nach Verlauf einer Stunde das Thermometer eine höhere Temperatur als 100° anzeigt, so muß das Öl als feuergefährlich angesehen werden. Bei sehr gefährlichen Ölen steigt die Temperatur innerhalb 45 Minuten rasch auf 200°. Falls die Temperatur bis über 150° ansteigt, ist es ratsam, das Thermometer herauszuziehen, da die eingefettete Baumwolle sich leicht entzündet.

Die beschriebene Methode liefert nur Vergleichswerte, daher müssen die angegebenen Vorschriften genau befolgt werden. Ehe man einen Versuch ausführt, ist es ratsam, reines Olivenöl und reines Baumwollsamenöl als Repräsentanten je eines gefahrlosen und gefährlichen Öles zu prüfen.

D. Lithographenfirnisse. — Polymerisierte Leinöle.

Die Lithographenfirnisse werden durch Erhitzen von trocknenden Ölen — hauptsächlich Leinöl — auf hohe Temperaturen unter Luftausschluß erhalten. Je höher das Öl erhitzt wird, um so weitgreifendere Polymerisation tritt ein. Die Bestimmung der Jodzahl gibt keinen genügenden Anhalt für die Beurteilung dieser Öle. Nach Lewkowitsch (Analyst 1904, 2) führt die Ermittelung der Bromidausbeute (S. 653) zu sichereren Resultaten. Denn während rohes Leinöl bis zu 42 Proz. an unlöslichen (Hexa)Bromiden liefert, fällt deren Ausbeute in stark polymerisierten Ölen bis auf 0.

Für die Untersuchung geben übrigens die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte geeignete Anhaltspunkte.

Polymerisierte Leinöle. — Lithographenfirnisse (Lewkowitsch).

	Spezifisches Gewicht bei 60° F.	Verseifungszahl	Jodzahl	Bromidausbeute Proz.	Hehnerzahl	Oxydierte Fettsäuren Proz.	Unverseifbares Proz.	Glycerinausbeute Proz.	Säurezahl	Acetylzahl	Jodzahl der Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren Proz.
Leinöl, roh . .	0,9308	—	186,4	24,17	—	—	—	—	—	—	—	—
Leinöl, auf 310° erhitzt . . .	0,9354	—	176,3	8,44			—	—	—	—	—	-
Dünner Firnis I .	0,9676	189,5	107,7	0.17	94.75	4,17	1,76	9,71	6,09	6,5	114,74	39,31
- - II .	0,9691	193,0	125,3	2,0	94.8	0.34	0,13	–	—	—	—	—
Mittelfirnis I . .	0,9693	194,4	121,9	0,95	93,8	1,48	0,57	—	—	—	—	—
- II . .	0,9703	190,5	126,5	0,0	—	1,53	1.8	–	—	—	—	—
Dicköl I . . .	0,9720	190.0	109,4	0,24	94,68	6,36	1,45	9,17	5,12	1,65	13,53	32,31
- II . . .	0,9747	193,7	118,5	0,0	95,6	0,36	0.25	—	—	—	—	—
Gebrannter Firnis	0,9912	178.6	102,69	0,0	93,53	9,12	1,14	—	—	—	—	—

E. „Gekochtes“ Leinöl, Leinölfirnis, Firnisöle.

Der Ausdruck „gekochtes“ Öl rührt von dem beinahe schon veralteten Verfahren her, Leinöl nach Zusatz einer geringen Menge geeigneter Metallsalze oder Metalloxyde — Sikkative, Trockenstoffe — über freiem Feuer bis auf 210—260° zu erhitzen. Gegenwärtig wird die Hauptmenge der Firnisse durch Erhitzen von Leinöl mit Sikkativen auf 150° C (mittels gespannten Dampfes) hergestellt, wobei durch Rühren ein inniges Vermischen zwischen Öl und Sikkativ stattfindet. Je nach der Beschaffenheit und der Menge des Sikkativs und der Zeitdauer des Erhitzens erhält man „hell gekochte“ Öle (pale boiled oils) oder „doppelt gekochte“ Öle (double boiled oils). (Betreffs der Theorie des Vorganges sowie weiterer Einzelheiten und der Darstellung von Firnissen bei gewöhnlicher Temperatur vgl. Lewkowitsch, Chem. Technol. der Öle usw., Bd. II, S. 567, sowie 4. englische Ausgabe, Vol. III, 139.)

In der Technik ist gegenwärtig Leinöl fast das einzige trocknende vegetabilische Öl, welches zur Firnisbereitung dient.

Die Untersuchung der Rohmaterialien der Firnisindustrie zerfällt in die Untersuchung

1. des Leinöles,
2. der Sikkative.

1. Leinöl.

Das spez. Gew. soll nicht unter 0,930 liegen. Die Jodzahl soll möglichst hoch, mindestens aber 170 sein; je höher, desto besser. Außerdem muß das Öl frei von Verfälschungsmitteln wie Fischölen (Bromidprobe), Harzölen, Mineralölen und von Harzsäuren (Kolophonium) sein.

Als wichtiges Moment bei der Wertbestimmung eines als rein befundenen Leinöles dient die Zeitdauer, innerhalb welcher es eintrocknet.

Neben der Feststellung der Zeit, die ein Leinöl braucht, um zu einer elastischen Haut einzutrocknen, wird noch vielfach der Handelswert eines Leinöles, das zur Firnis- (oder Lack-) Fabrikation dienen soll, durch die Menge von Sauerstoff ermittelt, die es absorbiert. Livaches Methode sowie auch die Glasplattenmethode (vgl. S. 682) mag wohl für quantitative Bestimmungen benutzt werden, doch, besondere Fälle ausgenommen, geben diese Methoden nur geringen Aufschluß. Von weit größerer Wichtigkeit ist es, die Zeit, die zum Austrocknen erforderlich ist, sowie auch die Beschaffenheit der elastischen Haut festzustellen. Dies geschieht nach der in der Praxis üblichen Weise. Es erfordert jedoch viel praktische Erfahrung, um die Qualität eines Öles mittels der Trockenprobe zu beurteilen. In einem gegebenen Falle wird daher der Analytiker eine zu untersuchende Probe mit einem als rein und gut trocknend bekannten Öle vergleichen, indem er nebeneinander eine Anzahl Glasplatten aufstellt, auf die man eine dünne Schicht von Öl mittels eines Spatels (nicht mittels eines Pinsels) aufstreicht. Ein gutes Leinöl soll in weniger als drei Tagen trocknen; es darf alsdann beim Betupfen mit den Fingern nicht klebrig sein und soll eine zusammenhängende elastische Haut geben. (Öle, die beträchtliche Mengen von Unverseifbarem oder von fremden Ölen enthalten, verraten sich schon bei dieser Probe, da ihre Anwesenheit die Bildung einer guten elastischen Haut verhindert.)

Eine wichtige Probe für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Leinöles für die Zwecke der Firnis- (und ganz besonders der Lack-) Fabrikation besteht darin, daß man das Öl in einem Reagenzglase erhitzt, bis es zu kochen beginnt. Gutes Öl bleibt hierbei klar (meist wird das Öl durch das Erhitzen etwas heller gefärbt); wenn sich eine schleimartige Masse[1]) am Boden des Probierrohres abscheidet, so ist das Öl als untauglich anzusehen. Bei Ölen geringer Qualität zieht sich die Abscheidung („mucilage", „spawn") froschlaichartig durch die gesamte Masse des Öles hindurch. Derartige „brechende" Öle sind in diesem Zustande für die Farben- und Lackfabrikation unbrauchbar. Frischgeschlagenes („junges") Leinöl schäumt beim Erhitzen, während alte „gelagerte" Öle, aus denen sich Wasser und Schleimstoffe abgesetzt haben, nicht schäumen. Da letztere am geeignetsten zur Firnis- (und Lack-) Bereitung sind, erklärt sich die Vorliebe der Fabrikanten für „gelagertes" Leinöl. Die oben erwähnte Schleimmasse besteht, wie Thompson gezeigt hat, etwa zur Hälfte aus Phosphaten (und Sulfaten) des Calciums und Magnesiums, welche beim Ausscheiden organische Verunreinigungen mitreißen.

2. Sikkative.[2])

Bei den älteren Verfahren der Firnisbereitung wurden nur die Oxyde des Bleies und Mangans wie Massicot, Mennige, Braunstein

[1]) Dies wird in der Praxis als „Brechen" des Öles bezeichnet.

[2]) Vgl. Weger, Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 531; 1896 und 10, 401, 542, 560; 1897.

als Trockenstoffe benutzt. Zink-, Kupfer- und Eisensalze haben nicht die Fähigkeit, den Ölen die gewünschten Eigenschaften zu verleihen. In den letzten Jahren sind auch Manganacetat, Manganoxalat und Manganborat zur Verwendung gelangt. Da Kolophonium aus der Luft Sauerstoff anzuziehen imstande ist, sind auch die Metallsalze der Harzsäuren, Bleiresinat, Manganresinat, Calciumresinat (Harzkalk), als Sikkative in Aufnahme gekommen. Die Metallsalze der Harzsäuren werden entweder durch „Fällung" ihrer Natronseifenlösungen mittels Metallsalzen, wie z. B. Natriumresinat mittels Mangansulfat, dargestellt, oder sie werden synthetisch durch Zusammenschmelzen eines Metalloxydes mit Kolophonium bereitet. Daher unterscheidet man im Handel „gefällte" Sikkative und „geschmolzene" Sikkative. Durch „Schmelzen" oder „Fällen" des Kolophoniums mit einem Gemisch von Mangan- und Bleisalzen erhält man „geschmolzene" oder „gefällte" Mangan-Bleisikkative. Eine einfache Methode, „gefällte" Sikkative von „geschmolzenen" Sikkativen zu unterscheiden, ist durch die Wasserbestimmung gegeben. Nur die „gefällten" Sikkative enthalten beträchtliche Mengen von Wasser (bis zu 6 Proz.). Von Wichtigkeit ist noch der Feinheitsgrad. Die fernere Wertbestimmung dieser Sikkative wird nach den Methoden der Mineralanalyse ausgeführt.

Eine weitere Entwickelung in der Industrie der Trockenstoffe ist in der Verwendung der Metallsalze der Leinölfettsäuren zu erblicken. Diese Salze werden entweder dargestellt durch Fällen von Seifenlösungen (die durch Verseifung von Leinöl mit Natronlauge erhalten werden) mit Metallsalzen oder durch Zusammenschmelzen der Fettsäuren mit Oxyden. So erhält man „gefälltes" Manganlinoleat und Bleilinoleat oder die entsprechenden „geschmolzenen" Salze. Die aus Leinölfettsäuren und Kolophonium dargestellten Salze sind in Terpentinöl, Äther, Chloroform und in Leinöl löslich und werden daher als „lösliche Sikkative" bezeichnet. Lösungen derartiger Sikkative in Leinöl oder Terpentinöl oder in einem Gemisch beider sind im Handel unter Phantasienamen wie „flüssiges Sikkativ", „Terebene" usw. erhältlich.

Die Bewertung der löslichen Sikkative kann nicht auf den Metallgehalt basiert werden, wie er sich durch Einäschern ergibt, da suspendierte Oxyde, die also nicht chemisch an Fettsäuren oder Harzsäuren gebunden sind, nicht nur für den Firnisfabrikanten wertlos, sondern sogar schädlich sind, indem sie den Firnis trübe machen. Zur Vorprobe behandle man den Trockenstoff mit organischen Lösungsmitteln. Ein gutes Sikkativ muß sich vollständig in Äther oder, falls ein Bleiresinat vorliegt, in Chloroform und in Terpentinöl lösen. (Terpentinöl löst auch Bleiresinat in der Wärme, doch das gelöste Sikkativ scheidet sich beim Erkalten aus.)

Bei der analytischen Untersuchung eines löslichen Trockenstoffes wird der organische Bestandteil zunächst in einem Porzellantiegel verbrannt und das Blei, Mangan usw. in der Asche bestimmt. Das Gewicht der Asche allein liefert nicht immer brauchbare Resultate, da die „geschmolzenen" Sikkative oft Sand usw. enthalten. Außer Blei und

Mangan sollte auch das Calcium in der Asche bestimmt werden. (Calciumresinat ist ein zulässiger Bestandteil eines Sikkativs.) Ein frischer Anteil der Probe wird dann mit Äther, Chloroform oder Terpentinöl extrahiert. Man filtriert die Lösung, dampft das Lösungsmittel ab und äschert den Rückstand ein. In der Asche wird das Blei oder (und) Mangan quantitativ ermittelt; die Differenz zwischen dem in diesem Versuche und dem ersten Versuche gefundenen Blei oder (und) Mangan ist als das in dem Trockenstoffe vorhandene Blei oder (und) Mangan anzusehen. Das Resultat kann durch Bestimmung des gelösten Metalls in einem aliquoten Teile der Lösung kontrolliert werden. Falls ein Resinat vorliegt, muß das aufgelöste Blei durch Differenz bestimmt werden, da sich Chloroform aus dem Resinate angeblich nur bei Rotglühhitze gänzlich entfernen lassen soll, wobei sich gleichzeitig ein Teil des Bleichlorids verflüchtigt.

Die Bestimmung und Untersuchung der Fettsäuren und Harzsäuren (vgl. S. 750) ist von geringerer Bedeutung; sie kann jedoch ausgeführt werden, indem man die ätherische Lösung mit einer Mineralsäure zersetzt. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß die chemische Untersuchung keine genügenden Anhaltspunkte bietet, auf Grund deren man sich eine Ansicht über die Wirkung des Trockenstoffes bilden könnte. Die Farbe des darzustellenden Firnisses, seine Trockenfähigkeit und andere Bedingungen sind für die Wahl und Menge des Trockenstoffes maßgebend.

Die chemische Untersuchung der fertigen Firnisse (Firnisöle) erstreckt sich auf den Nachweis von Verfälschungsmitteln wie Fischöle, andere vegetabilische Öle als Leinöl, Mineralöle, Harzöle und Kolophonium. Öle, die mittels flüssiger Sikkative dargestellt wurden, dürfen legitimerweise geringe Mengen von Terpentinöl enthalten. Die sogenannten „Patentfirnisse" sind meistens verfälschte Öle.

Leinölfirnis wird von rohem Leinöl durch das höhere spezifische Gewicht — über 0,94 — unterschieden, ferner durch das Vorhandensein eines Sikkativs, so daß beim Einäschern ein Rückstand hinterbleibt. Leinölfirnis wird häufig mit rohem Leinöl vermischt, da Leinölfirnis, allein verwendet, in manchen Fällen einen „harten", leicht springenden Überzug liefert; daher ist eine Methode für die Auffindung von rohem Leinöl in Leinölfirnis von geringer technischer Bedeutung, es sei denn, daß Leinöl und Firnis verschieden hoch besteuert werden. Finkener empfiehlt für den zollamtlichen Nachweis die folgende Methode, mittels welcher 25 Proz. Firnisöl in rohem Leinöl nachgewiesen werden können. Die folgenden Reagenzien sind erforderlich: Eine 20 proz. Ammoniaklösung und eine Lösung, die 100 g Bleiacetat und 32 g Glycerin in 120 ccm Wasser enthält. Man vermischt 1 ccm der Ammoniaklösung mit 5 ccm der Bleilösung, setzt 12 ccm der Probe zu, schüttelt das Gemisch kräftig durch und erhitzt dann drei Minuten lang auf 100°. Beim Erkalten bilden sich zwei Schichten, Bei reinem Leinöl ist die untere Schicht klar, während bei Anwesenheit von Firnisöl die untere Schicht eine weiche gelatinöse Masse bildet.

Die beste Methode für den Nachweis und die annähernde Bestimmung von rohem Leinöl in Firnissen, die bei erhöhter Temperatur dargestellt worden sind, bietet die Bromidprobe S. 683 (Lewkowitsch, Analyst 1904, S. 2). Die folgende Tabelle wird sich dienlich erweisen.

	Spezifisches Gewicht	Jodzahl	Unlösliche Bromide aus den Glyceriden Proz.
Leinöl, roh	0,9308	186,4	24,17
hell gekochtes Firnisöl .	0,9429	171,0	20,97
doppelt gekochtes Firnisöl	0,9449	169,96	13,03
ozonisiertes Firnisöl . . .	0,9310	180,1	36,26 36,34
- - . .	0,9388	171,2	25,73
.	0,9483	169,7	30,19

Die Menge der oxydierten Säuren (S 694) in Firnisölen soll nur wenige Prozente betragen.

Es sei bemerkt, daß infolge der Anwesenheit von Metallen in gekochten Ölen die Jodzahl zu hoch gefunden werden muß, wenn nicht das Metall zuvor durch Behandlung mit Mineralsäuren entfernt worden ist. Die Höhe des Fehlers, der auf diese Weise begangen werden kann, ist durch die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen ausgedrückt.

Firnisöl aus	Ursprüngliches Firnisöl	Nach Abtrennung des Metalles
Leinöl . . . . {	173,3	169,7
	177,2	171,1

Die Bewertung eines gekochten Öles, das frei von Verfälschungsmitteln befunden wurde, muß auf praktische Versuche basiert werden, indem man das Öl in einer dünnen Schicht auf Glasplatten der Atmosphäre aussetzt, wie dies S. 681 beschrieben worden ist. Das Firnisöl wird entweder in seinem Originalzustande oder nach dem Verreiben mit Pigmenten, wie sie bei der Darstellung von Ölfarben benutzt werden, der Luft ausgesetzt. Man verreibt hierzu eine gewogene oder abgemessene Menge des Firnisöles aufs innigste mit einer gewogenen Menge von Pigment auf einer Glasplatte, breitet die Masse in einer dünnen Schicht aus und setzt sie der Luft aus, neben einer auf genau dieselbe Weise zubereiteten Farbe, für welche ein Firnisöl von bekannter Güte benutzt wurde. Zur richtigen Beurteilung ist jedoch praktische Erfahrung auf diesem Gebiete unerläßlich.

Leinölfirnis wird in ausgedehntem Maße zur Darstellung von Leinölfarben und Lacken benutzt.

F. Leinölfarben und Lacke.

Die Untersuchung der Leinölfarben bietet keine Schwierigkeiten dar. Die zu untersuchende Farbe wird mit Äther durchgeschüttelt, eine Mineralsäure zugesetzt, um die Metallseife zu zersetzen und das Metall in Lösung zu bringen, falls es in Säure löslich ist. Die ätherische Lösung wird von der wäßrigen Lösung und etwa ungelöstem Niederschlage getrennt. Nach dem Verjagen des Äthers kann das zurückbleibende Öl weiter untersucht werden. Die Mineralbestandteile werden nach den bekannten Methoden der Mineralanalyse untersucht. Je nach der Natur des angewendeten Pigmentes liegt der Ölgehalt zwischen 8 bis 10 Proz. (bei Bleiweiß) und 30—40 Proz. (bei schwarzen Farben).

Die **Öllacke**, auch „**fette Lacke**" genannt, bestehen aus einem Gemisch von Leinölfirnis mit verschiedenen Lackharzen und Terpentinöl[1]).

Die Darstellung derselben wird als ein sehr wertvolles Geheimnis betrachtet. Die „Kunst" des Fabrikanten liegt in der Auswahl geeigneter Lackharze und in der Vorbereitung derselben für das Auflösen in Öl. Die meisten Lackharze müssen einer Vorbehandlung durch Erhitzen auf über 300° unterworfen werden. Hierbei schmelzen sie und erleiden eine gewisse Zersetzung, während ölige Bestandteile überdestillieren. Dadurch verlieren die Lackharze etwa 5 bis 25 Proz. an Gewicht. In der Technik werden die geschmolzenen Harze in der Wärme in einem trocknenden Öle oder in Firnisöl aufgelöst. Im ersteren Falle wird das Öl nach Zusatz geeigneter Sikkative „gekocht". Das so erhaltene Produkt wird „Lacköl" („Varnish Oil") genannt. Man läßt das Lacköl stehen, damit sich der „Satz" ausscheidet, oder filtriert durch eine Filterpresse. Schließlich wird zur Herstellung der käuflichen Lacke das „Lacköl" mit Terpentinöl verdünnt.

Das geeignetste Öl und tatsächlich das einzige, welches zur Darstellung der besten Öllacke verwendet wird, ist Leinöl. Eine große Anzahl von Patenten ist für die Fabrikation von Leinölsurrogaten genommen worden, indem man das Leinöl durch Tungöl oder ein Gemisch von Leinöl mit Tungöl zu ersetzen suchte. In den meisten so dargestellten Produkten, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, waren die teuren Harzlacke durch Kolophonium ersetzt.

Auch das Terpentinöl wird häufig durch billigere Kohlenwasserstoffe ersetzt, insbesondere durch Petroleumkohlenwasserstoffe von demselben Siedepunkte.

Eine vollständige chemische Untersuchung der Lacköle ist bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis ein äußerst schwieriges Problem. Während man das angewandte fette Öl sowie das flüchtige Lösungsmittel mehr oder weniger leicht identifizieren kann, ist es in manchen Fällen vollständig unmöglich, das Harz durch chemische

---

[1]) Die „flüchtigen" Lacke stellen einfache Auflösungen von Harzen (Lackharzen) in Alkohol, Terpentinöl, Fuselöl usw. dar. Die chemisch-technische Untersuchung derselben fällt außerhalb des Rahmens dieses Kapitels.

Mittel allein zu erkennen, und eine beträchtliche praktische Erfahrung ist nötig, um die rein chemischen Methoden richtig zu deuten und zu ergänzen.

Bei der chemischen Untersuchung eines Lacköles wird zunächst das flüchtige Lösungsmittel entfernt. Dies geschieht durch Behandlung von 100 g des Lacköles in einem Dampfstrome, bis kein flüchtiges Öl mehr mit den Dämpfen übergeht. Die Untersuchung des flüchtigen Öles ist verhältnismäßig einfach; das spezifische Gewicht, der Siedepunkt und die Jodzahl der Probe liefern die nötigen Anhaltspunkte. Die Jodzahl echt amerikanischen Terpentinöles aus dem lebenden Baume liegt zwischen 370 und 400. Wurzelstocköl hat niedrigere Jodzahlen. Vgl. Lewkowitsch, Chem. Technology, 1909, Vol. III, 121.

Der in dem Kolben zurückgebliebene Rückstand wird hierauf von Wasser befreit. Man ermittelt die nach dem Verseifen erhaltene Glycerinmenge und gelangt so annähernd zu der Menge des fetten Öles. Die Trennung der Lackharze von dem Firnisöle kann nicht immer in befriedigender Weise ausgeführt werden. Die üblichen Kennziffern der Harze liefern nicht immer genügende Information, da beim Erhitzen auf etwa 300° die chemische Zusammensetzung der Lackharze völlig verändert wird. Die in der Tabelle (S. 723) gegebenen Zahlen (Lewkowitsch, Analyst 1901, 37) können bei der chemischen Untersuchung von Öllacken geeignete Anhaltspunkte liefern.

Die Untersuchung der Asche zeigt an, welches Metall oder welche Metalle in den Sikkativen enthalten waren. Beträchtliche Mengen von Kalk in der Asche weisen auf Zusatz von Harzkalk (Calciumresinat) hin, welcher häufig in gar zu großer Menge zugefügt wird, um dem eingetrockneten Lacke eine scheinbar größere Härte und hohen Glanz zu verleihen.

Die chemische Untersuchung muß durch „praktische" Proben ergänzt werden. Die praktische Untersuchung eines Lacköles auf Brauchbarkeit und Trockenfähigkeit wird in ähnlicher Weise, wie oben unter Leinölfirnis beschrieben, ausgeführt. Der Einfluß der Atmosphärilien (Feuchtigkeit, Licht usw.) kann nur durch praktische Untersuchung der Lacke selbst oder Gemische derselben mit Pigmenten beobachtet werden.

Öllacke. Emailfarben. Öllacke oder Emailfarben [1]) sind technische Namen für Gemische von Lackölen mit Pigmenten, wie Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd usw. Behufs chemischer Untersuchung müssen die für Leinölfarben und Lacköle gegebenen Methoden kombiniert werden.

G. Oxydierte Öle.

Unter „oxydierten Ölen" verstehe ich alle diejenigen Öle, welche beim Aussetzen an die Luft Sauerstoff aufgenommen haben oder künstlich durch Erhitzen („Blasen") in einem Strome von Luft oder Sauerstoffgas oxydiert worden sind.

[1]) Nicht zu verwechseln mit den Emailfarben der Keramik.

Einige Kennziffern und Variabelen von Lackharzen (Lewkowitsch).

	Ursprüngliche Harze						Nach dem Erhitzen auf 300° C.				
	Säurezahl	Verseifungszahl	Unverseifbares	Jodzahl mittels		Löslichkeit in Alkohol	Säurezahl	Verseifungszahl	Unverseifbares	Jodzahl mittels	
			Proz.	J Cl	Br	Proz.			Proz.	J Cl	Br
Handelskopal	109,8	143,1	7,96	135,5	183,6	93,06	26,49	85,4	14,73	124,3	181,3
-	42,43	66,82	14,99	191,2	114,6	54,83	24,94	61,04	46,40	143,7	233,5
Kopal, Sierra Leone	72,83	119,03	18,81	105,7	96,05	—	12,89	114,9	17,22	125,5	173,6
Kopal, Manila	127,6	175,17	15,98	137,9	188,2	—	68,21	136,3	22,99	133,3	186,4
Kopal, Brasilien	108,99	171,4	7,66	127,7	72,66	—	46,25	113,8	38,74	136,7	225,9
Kopal, Sierra Leone	65,7	110,5	16,27	94,55	117,0	—	15,32	123,8	22,31	95,23	135,4
Kauri	37,39	53,84	20,07	90,99	—	—	17,14	61,07	10,39	67,70	74,71
Mastix	52,73	81,79	51,13	175,7	185,0	84,41	23,23	50,24	49,28	165,0	217,8
Schellack, dunkel	61,13	203,0	3,56	35,57	13,25	—	—	—	—	—	—
Sandarak, Mogador	134,39	143,42	13,2	112,2	99,98	—	64,84	136,14	14,28	126,4	69,13
Sandarak, Australien	131,15	134,32	17,44	125,4	63,83	—	106,6	137,26	9,93	—	—
Animi Nr. 1	18,69	73,15	6,3	105,3	182,7	—	9,25	58,73	—	106,1	207,4
Animi Nr. 2	30,22	93,5	6,85	96,21	95,85	—	—	—	—	—	—
Dammar	35,22	32,73	75,96	127,5	169,4	—	10,85	60,44	86,57	127,0	196,8
Bernstein	16,7	121,27	18,86	58,98	82,82	—	—	—	—	—	—
„Succinit"	11,24	113,68	7,06	55,05	78,4	—	10,60	99,19	16,25	74,34	147,8
Kolophonium	—	—	—	—	—	—	146,46	153,01	15,94	133,7	302,1

Es ist zweckmäßig, die oxydierten Öle in 2 Gruppen einzuteilen:

1. Oxydierte Öle, erhältlich aus halbtrocknenden vegetabilischen Ölen. Tranen und flüssigen Wachsen.

Diese Öle (im Handel „geblasene Öle“ [„blown oils“], „verdickte Öle“ [„thickened oils“], „lösliches Rizinusöl“ [„soluble castor oil“] genannt) werden durch Behandeln vegetabilischer halbtrocknender Öle, Trane oder flüssiger Wachse mit einem Luftstrome bei etwas erhöhter Temperatur erhalten.

Hierbei nehmen die Öle an Dichte und Viskosität zu; sie nähern sich somit in ihren Eigenschaften dem Rizinusöl, unterscheiden sich jedoch von demselben dadurch, daß sie mit Mineralölen mischbar bleiben. Aus diesem Grunde ist ihnen der Handelsname „lösliches Rizinusöl“ beigelegt worden. Sie unterscheiden sich ferner von Rizinusöl durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol. Die auffallendste chemische Veränderung, welche die Öle durch das „Blasen“ erleiden, besteht darin, daß eine beträchtliche Menge von löslichen Fettsäuren und oxydierten Fettsäuren gebildet wird. Daher zeichnen sich diese Öle durch hohe Verseifungszahlen und beträchtliche Reichert-Meißlsche Zahlen aus. Außerdem besitzen diese Öle hohe Acetylzahlen.

Ausführliche Tabellen, welche die Charakteristika von „geblasenen“ Ölen aufführen, finden sich in Lewkowitsch, „Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse“, Bd, II, S. 580—587.

Die geblasenen Öle finden technische Anwendung als Schmieröle, und zwar meist im Gemisch mit Mineralölen, fetten Ölen und Harzölen.

Die geblasenen Öle aus Tranen werden außerdem in hervorragendem Maße in der Lederindustrie zum Fertigstellen von Leder gebraucht.

2. Oxydierte Öle, erhältlich aus trocknenden Ölen.

Wenn trocknende vegetabilische Öle der Atmosphäre oder einem Luft- oder Sauerstoffstrome bei etwas erhöhter Temperatur ausgesetzt werden, so schreitet die Bildung der oxydierten Säuren viel rascher vorwärts, als dies bei den halbtrocknenden Ölen der Fall ist. Von dieser Eigenschaft wird bei den Anstrichfarben und Öllacken ausgedehnte Anwendung gemacht, indem das vegetabilische Öl — vornehmlich Leinöl — schließlich zu einer festen Masse eintrocknet, die einen zusammenhängenden Überzug auf der Oberfläche des Gegenstandes bildet, auf den die Ölfarbe oder der Öllack aufgestrichen worden ist.

Die chemische Veränderung, welche stattfindet, wenn ein vegetabilisches Öl zu einer festen elastischen Haut eintrocknet, ist nur sehr unvollständig erforscht. Der Vorgang scheint jedoch derselbe zu sein, sei es, daß rohes Leinöl aus der Atmosphäre Sauerstoff absorbiert, oder sei es, daß das Trocknen dadurch beschleunigt wird, daß man das Öl zuerst in ein „gekochtes Öl“ überführt, oder endlich sei es, daß das rohe Leinöl nach Zusatz von Sikkativen in einem Sauerstoffstrome bei erhöhter Temperatur behandelt wird.

Es ist wahrscheinlich, daß im ersten Stadium die Linolensäuren (des Leinöles) angegriffen werden; die Jodzahlen nehmen ab, und die Menge der oxydierten Fettsäuren nimmt zu. Wenn die Oxydation des Leinöles weitergeführt wird, also bis das Leinöl die Maximalmenge an Sauerstoff aufgenommen hat, erhält man eine gelatinöse feste Masse, die als „festes Leinöl", „oxydiertes Leinöl" (Linoxyn) bekannt ist. Betreffs neuerer Ansichten über das Trocknen vgl. Lewkowitsch, Chem. Technology, 1909, Vol. III, 139.

Das feste Leinöl wird im großen Maßstabe zur Fabrikation von **Linoleum** verwendet, indem man das feste Öl mit verschiedenen Lackharzen, geraspeltem Kork und Beschwerungsmitteln vermengt. Die so erhaltene Masse heißt Linoleumzement. Sie wird auf ein Jutegewebe mittels Walzen aufgepreßt und schließlich bei einer Temperatur von etwa 20° „reifen" gelassen.

Die Bewertung des Linoleums beruht fast ausschließlich auf praktischen Proben. Die chemische Untersuchung besteht in der Bestimmung der Asche und dem Behandeln der zerkleinerten Masse mit Äther. Eine beträchtliche Menge von Leinöl im Extrakt neben Harzen würde anzeigen, daß das Öl nicht genügend lange mit Sauerstoff behandelt wurde. Die von den Königl. Technischen Versuchsanstalten (Burchartz 1899, 285) angewendeten Untersuchungsmethoden umfassen die Bestimmung des spezifischen Gewichts, die Bestimmung des absoluten Gewichtes pro Quadratzentimeter, der Dicke, Dauerhaftigkeit, Biegeversuche über Dornen von 10—45 mm Durchmesser, Zugfestigkeit, Dehnbarkeit, Durchlässigkeit gegen Wasser und Verhalten gegen verdünnte Säuren, Alkalien und Petroleum. Diese Methoden sind von Ingle (Journ. Soc. Chem. Ind. **1904**, 1197) einer abfälligen Kritik unterzogen worden und durch zweckmäßigere Methoden ersetzt worden. Vgl. Lewkowitsch, Chem. Technology 1909, Vol. III, 146.

H. Vulkanisierte Öle, Kautschuksurrogate, Faktis.

Siehe den Abschnitt „Kautschuk und Guttapercha".

J. Sulfonierte Öle, Türkischrotöle.

Türkischrotöle sind dicke ölige, dunkelgelbe Flüssigkeiten, die beim Drucken und Färben der Baumwolle Verwendung finden. Die Rolle, die sie bei der Fixierung der Farbstoffe spielen, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Das echte Türkischrotöl bereitet man durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Rizinusöl. Das so entstandene Öl wird isoliert durch Abziehen der Säureschicht, Waschen mit Glaubersalzlösung und partielles Neutralisieren desselben mit kaustischer Soda oder Ammoniak, bis das Produkt mit wenig Wasser eine völlig klare Lösung gibt.

Der in Wasser lösliche Teil des gewaschenen Einwirkungsproduktes von Schwefelsäure auf Rizinusöl enthält vorwiegend Rizinolschwefel-

säure, die durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht zum Teil in Schwefelsäure und Rizinolsäure (während ein anderer Teil in innere Anhydride der Rizinolsäure verwandelt wird) gespalten wird. Der wasserunlösliche Teil enthält Rizinolsäure und Anhydride derselben, sowie unverändertes freies Öl (Neutralfett). Die Prüfung des Türkischrotöls zerfällt in die Vorprüfung, deren wesentlicher Teil die Probefärbung ist, und in die Bestimmung der chemischen Kennziffern.

Vorprüfung. Türkischrotöl muß mit 10 Volumen Wasser eine vollkommene Emulsion geben, aus der sich erst nach längerem Stehen Öltröpfchen ausscheiden dürfen. Man vergleicht die Emulsion mit einer auf genau dieselbe Weise aus einem als gut bekannten Öle hergestellten Emulsion. Ist ein Überschuß von Alkali vorhanden, so muß dieses vorher durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Essigsäure abgestumpft werden. Die Emulsion muß gegen Lackmus schwach sauer reagieren. In Ammoniak soll sich ein gutes Öl in jeder Konzentration annähernd klar lösen, höchstens darf bei starker Verdünnung eine leichte Trübung eintreten.

Zur Probefärbung verdünnt man das zu prüfende Öl, sowie ein als Type dienendes, als gut bekanntes Muster mit 15—20 Teilen Wasser und tränkt gleich große Stücke desselben Baumwollstoffs auf ganz gleiche Art mit den beiden verdünnten Ölen. Alsdann trocknet man die Stoffe, beizt sie mit Tonerde an und färbt mit Alizarin aus. Neuerdings bevorzugen Praktiker zur Beurteilung das Ausfärben mit Paranitranilinrot. Ohne praktische Erfahrungen dürfte ein richtiges Urteil über ein Türkischrotöl schwer zu fällen sein.

Bestimmung der Kennziffern. Der Wert eines Türkischrotöls ist in erster Linie abhängig von dem Gehalt an Gesamtfett, das ist von der Summe unlöslicher Fettsäuren und des Neutralfettes, die bei der Zersetzung des Öles beim Kochen mit verdünnten Säuren sich abscheiden. Man bestimmt das Gesamtfett wie folgt:

Man tariert eine kleine Porzellanschale (tiefe Form) von 100 bis 150 ccm Inhalt mit Glasstab, wiegt alsdann 3—4 g Türkischrotöl ein und rührt mit 20 ccm Wasser an, das man allmählich hinzufügt. Trübt sich hierbei die Flüssigkeit, so versetzt man sie mit einem Tropfen Phenolphtalein und darauf mit Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung, wodurch eine klare Lösung erhalten wird. Nun setzt man 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) sowie 5—8 g Bienenwachs hinzu und erhitzt so lange zum schwachen Sieden, bis sich die Ölschicht klar abgeschieden hat. Man läßt dann erkalten, hebt den erstarrten Fettkuchen mit dem Glasstabe ab und verfährt, wie weiter unten (S. 747) unter Seifenanalyse angegeben ist, und wägt. Vom erhaltenen Gewicht wird natürlich das Gewicht des Bienenwachses abgezogen.

Die folgende abgekürzte Methode, die von Finsler herrührt und von Breindl empfohlen worden ist, wird häufig in der Fabrikpraxis angewendet: 30 g der Probe werden genau abgewogen und mit etwa 70 ccm heißen Wassers in einen etwa 200 ccm fassenden Kolben, dessen Hals in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist, gespült. Man setzt 25 ccm

Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,563 (52° Bé) hinzu und erhitzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln zum Kochen, bis die Fettmasse eine klare, durchsichtige Schicht bildet. Man fügt alsdann eine heiße gesättigte Lösung von Kochsalz oder Glaubersalz vorsichtig hinzu, um die Fettschicht vollständig in den Hals des Kolbens überzuführen. Nach etwa halbstündigem Stehen wird das Volumen der Fettmasse abgelesen. Die Anzahl der Kubikzentimeter, mit 3,33 multipliziert, entspricht der Totalfettmenge in Prozenten. Da jedoch das spezifische Gewicht der Fettmasse niedriger ist als 1 (meist 0,945), muß eine entsprechende Korrektion angebracht werden.

Die so erhaltene Totalfettmenge beträgt weniger als das im Wasser aufgelöste sulfonierte Öl, und zwar um die beim Kochen mit Salzsäure abgespaltene Menge von Schwefelsäure.

Außer dem Gesamtfett werden noch a) das Neutralfett, b) die sulfonierten Fettsäuren, c) die Alkalien (Ammoniak und Natron), d) Schwefelsäure bestimmt.

a) Neutralfett. 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und 2—3 mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser gewaschen, der Äther aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und der Rückstand in demselben bei 100° getrocknet und gewogen.

b) Sulfonierte Fettsäuren. 4 g der Probe werden in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 5) 40 Minuten lang unter häufigem Schütteln gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige Schicht wird abgezogen und die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen. Die Waschwässer werden mit der wässerigen Hauptlösung vereinigt und die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Baryumchlorid bestimmt. Von der so erhaltenen Quantität wird die nach d) (s. unten) gefundene Menge abgezogen und die Differenz auf Rizinolsäure berechnet. 80 Tle. SO_3 entsprechen 378 Tln. Rizinolschwefelsäure, $C_{13}H_{33}O_2 . O . SO_3H$.

c) Ammoniak oder Natriumhydrat. 7 bis 10 g der Probe werden in etwas Äther gelöst und viermal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) ausgeschüttelt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wird die saure Flüssigkeit mit Kalilauge in bekannter Weise destilliert und das Ammoniak in einer genau abgemessenen Menge von Normalsäure aufgefangen.

Zur Bestimmung des Natriumhydrates wird die saure Flüssigkeit in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, der Überschuß der Schwefelsäure durch Erhitzen auf dem Sandbade verjagt, der Rückstand mit Ammoniumsulfat vermischt, geglüht und das zurückbleibende Natriumsulfat gewogen.

d) Schwefelsäure. Die in der Form von Ammonium- oder Natriumsulfat vorhandene Schwefelsäure wird bestimmt, indem man eine gewogene Menge der Probe in Äther auflöst und mehrmals mit einigen

Kubikzentimetern konzentrierter Kochsalzlösung, welche frei von Sulfat ist, ausschüttelt. Die Waschwässer werden vereint, verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt.

Falls man die Natur der bei der Darstellung des Türkischrotöles benutzten Öle ermitteln will, muß die Acetylzahl der Gesamtfettmenge bestimmt werden.

Liegt die Acetylzahl bei 125 oder darüber, so ist reines Rizinusöl angewandt worden; falls anderes Material gebraucht wurde, wird eine niedrigere Acetylzahl gefunden werden.

K. Kerzenindustrie.

Die einst blühende Industrie der Talglichter ist so gut wie ausgestorben. Heute kommen im Handel hauptsächlich vor 1. Stearinkerzen, zumeist mit größeren oder geringeren Zusätzen von Paraffin, 2. Paraffinkerzen, stets mit geringen Zusätzen von „Stearin", 3. Walratkerzen, 4. Wachskerzen (Bienenwachskerzen). Ceresin findet direkt keine Verwendung als Kerzenmaterial; da es jedoch in der Nachtlichterindustrie in ausgedehntem Maße gebraucht wird, muß es hier ebenfalls besprochen werden.

I. Stearinkerzen.

Als Material zur Herstellung der Stearinkerzenmasse (des technischen „Stearins" oder der technischen Stearinsäure) kommen in erster Linie Rinds- und Hammeltalg, Knochenfett und Palmöl in Betracht. Von geringerer Bedeutung sind einige feste Pflanzenfette, wie chinesischer Talg, Malabar-Talg, Shea-Butter usw. In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Teile zerlegt, in das „Stearin" genannte Gemenge der festen Fettsäuren, das eigentliche Kerzenmaterial, in Olein oder Elain, die technische Ölsäure, die in der Fabrikation von Seifen oder als Wollspicköl usw. Verwendung findet, und in Glycerin. Die Spaltung der Fette in freie Fettsäuren und Glycerin findet nach einem der folgenden Verfahren statt: 1. durch Behandeln mit Wasser unter hohem Druck, 2. durch Kalk- oder Magnesiaverseifung, 3. durch Hydrolyse mittels konzentrierter Schwefelsäure, 4. durch Kombination der Verfahren 2 und 3, und 5. durch Hydrolyse mittels des Twitchellschen Reagenses. Die nach diesen verschiedenen Verfahren gewonnenen und durch Pressen von den flüssigen Säuren befreiten festen Fettsäuren sind nicht gleichwertig, denn während sie bei den Verfahren 1, 2 und 5 lediglich aus den in den Fetten ursprünglich vorhandenen Säuren (hauptsächlich Palmitin- und Stearinsäure) bestehen, bildet sich bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure aus einem Teile der Ölsäure feste, als Kerzenmaterial verwendbare Isoölsäure und festes Stearolakton.

a) Prüfung der Rohmaterialien.

Für die Wertbestimmung der Fette, die zur Kerzenfabrikation Verwendung finden, sind maßgebend der Gehalt an Wasser und

Nichtfetten und hauptsächlich der Erstarrungspunkt der Fettsäuren und die Farbe. In vielen Fällen empfiehlt sich noch die Bestimmung des Unverseifbaren, der freien Säuren, des Ölsäuregehalts und der zu erzielenden Ausbeute an Glycerin. Über alle diese einzelnen Bestimmungen ist das Nähere in der Hauptsache bereits im vorigen Kapitel angegeben. Zur Ergänzung sei hier noch folgendes zugefügt.

1. Fette, die große Mengen unverseifbarer Substanzen enthalten — z. B. manche Sorten von Shea-Butter, die 15 Proz. Unverseifbares liefern — sind zur Kerzenfabrikation ungeeignet. Ein geringer Gehalt an unverseifbaren Substanzen, wie bei Knochenfetten, ist für die Qualität des Kerzenmaterials nicht störend.

2. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren, nach Dalicans Vorschlag kurzweg „Talgtiter" genannt, dient als wichtigstes Kriterium bei der Beurteilung der Kerzen-Rohmaterialien. Je höher der Titer liegt, desto wertvoller ist das Material. Da es bei der Bestimmung des Titers, nach dem die Talge meist gehandelt werden, auf peinlichste Innehaltung der vereinbarten Arbeitsmethode ankommt, um Differenzen von selbst Zehntel-Graden zu vermeiden, so sei die Titerbestimmungsmethode, wie sie auch auf dem internationalen Kongresse für angewandte Chemie (Comptes rendus de la Commission internationale d'Analyses au VIIIme Congrès international de la Chemie appliquée, par L. Lindet, Paris 1909, 181) zu London adoptiert wurde, hier ausführlicher geschildert.

Die von Dalican vorgeschlagene Methode ist in England, Frankreich und den Vereinigten Staaten für die Untersuchung und Bewertung von Handelsfetten adoptiert worden. Wie ich aus meiner eigenen Erfahrung bestätigen kann, gibt diese Methode verläßliche und bei Wiederholung der Beobachtungen konstante Resultate, vorausgesetzt, daß die Bestimmung stets unter genau denselben Bedingungen ausgeführt wird. 50 g der Probe werden durch Erwärmen mit 40 ccm wäßriger Kaliumhydratlösung vom spez. Gew. 1,4 und 40 ccm starkem Alkohol in einem Kolben (Rückflußkühler) oder einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verseift. Bei harten Fetten ist der Kolben vorzuziehen, um vollständige Verseifung herbeizuführen. Die Seifenlösung wird vom Alkohol befreit, in 1000 ccm Wasser gelöst und die mittels Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren von Wasser befreit und schließlich durch ein trockenes Faltenfilter in eine Porzellanschale filtriert. Die Fettsäuren werden alsdann unter einem Exsikkator erstarren gelassen und über Nacht aufbewahrt. (Nach den Kongreßbeschlüssen wird es als zulässig erklärt, in gewissen eiligen Fällen nach mehrstündigem Stehen den Titer zu bestimmen.) Am folgenden Tage wird die Fettsubstanz in einem Luftbade oder über freier Flamme vorsichtig geschmolzen und so viel davon in ein 16 cm langes und 3,5 cm weites Reagenzglas gegossen, als notwendig ist, um das Rohr mehr als zur Hälfte zu füllen. Das Reagenzglas wird dann in dem Halse einer 10 cm weiten und 13 cm hohen Flasche mittels eines Korkens befestigt und ein genaues, in $^1/_{10}$ Grade eingeteiltes Thermometer so in die Fettsäuren eingesenkt, daß das Quecksilbergefäß sich in der Mitte der Fettmasse befindet. Man

läßt dann langsam erkalten. Sobald man am Boden des Reagenzglases einige Kristalle beobachtet, wird die Masse mittels des Thermometers umgerührt, und zwar erst dreimal von rechts nach links und dann dreimal von links nach rechts. Darauf wird rasch mit dem Thermometer umgerührt, unter Beobachtung der Vorsicht, daß die Gefäßwände nicht von dem Thermometer berührt werden, so daß alle erstarrten Partikelchen, sowie sie entstehen, in die Masse gut verrührt werden. Die Fettsäuren werden alsdann durch ihre ganze Masse hindurch trübe. Jetzt wird die Temperatur genau beobachtet. Erst fällt die Temperatur, dann steigt sie plötzlich einige zehntel Grade, erreicht ein Maximum und bleibt dabei kurze Zeit stehen, worauf sie wieder fällt. Dieser Temperaturgrad wird der „Titer" oder Erstarrungspunkt genannt.

Finkener (Mitt. Königl. Techn. Versuchsanstalt **1889**, S. 27; **1890**, S. 153) verwendet größere Quantitäten von Fettsäuren in kleinen birnenförmigen Flaschen von etwa 50 mm Durchmesser. Um die rasche Abkühlung zu verhindern, bringt er die mit den geschmolzenen Fettsäuren gefüllten Gefäße in eine Holzkiste. (Fig. 138, „Schilderhaus"). Dieser Apparat ist bei den deutschen Zollbehörden als offizieller Apparat adoptiert worden.

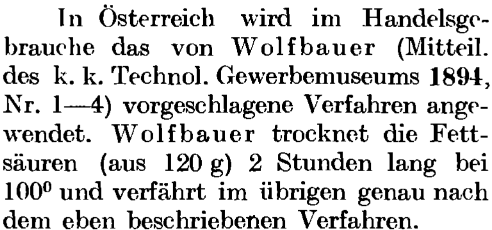


Fig. 138.

In Österreich wird im Handelsgebrauche das von Wolfbauer (Mitteil. des k. k. Technol. Gewerbemuseums **1894**, Nr. 1—4) vorgeschlagene Verfahren angewendet. Wolfbauer trocknet die Fettsäuren (aus 120 g) 2 Stunden lang bei 100° und verfährt im übrigen genau nach dem eben beschriebenen Verfahren.

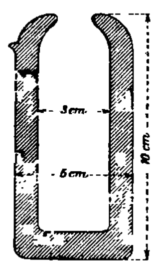


Fig. 139.

Shukoff (Chem. Revue **1899**, 11) hat einen Apparat konstruiert, mittels dessen es möglich ist, kleine persönliche Fehler zu vermeiden. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Apparat, auf dem Kontinente wenigstens (in der Paraffinkerzenindustrie) als Normalapparat adoptiert werden wird. Dieser Apparat besteht aus einem Gefäß, das von einem Dewarschen Vakuummantel umgeben ist., Hierdurch wird ein zu rasches Abkühlen der Fettsäure an den Wänden vermieden. Die Maße des Apparats gibt die Fig. 139 an. Man gießt 30—40 g geschmolzene Fettsäuren in das innere Gefäß, schließt dasselbe mit einem Kork, der ein in $^1/_3$ Grade geteiltes Thermometer trägt, und wartet, bis die Temperatur auf etwa 5° oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes gefallen ist. Hierauf schüttelt man stark und regelmäßig von oben nach unten und hört damit erst auf, wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist. Jetzt beobachtet man das Thermometer und notiert den höchsten Stand, den die Quecksilbersäule erreicht.

Später zeigte Shukoff (Chem.-Ztg. **25**, 99;1901), daß der Vakuummantel nicht unumgänglich notwendig ist, und daß gleich gute Resultate

erhalten werden, wenn ein 2½—3 cm weites, mit einem Thermometer versehenes Reagenzrohr mittels eines Korkes in einer weithalsigen Flasche befestigt wird.

Titerteste der Fettsäuren sind in den Tabellen VII u. VIII (S. 704 ff.) des voranstehenden Kapitels angeführt.

3. Die Farbe dient als wichtiges Merkmal bei der Bewertung des Talges. Die überseeischen Talge, die zumeist auf dem englischen Markte gehandelt werden, werden daher unter solchen Namen wie „good colour", „off colour", „no colour" usw. gekauft.

4. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist bei frischen tierischen Fetten ein ziemlich geringer. Überseeische Talge enthalten häufig 20 Proz. und mehr freie Fettsäuern. In Palmölen steigt die Prozentzahl der Fettsäuren noch weit höher. Die Menge der freien Fettsäuren wird durch Bestimmung der Säurezahl ermittelt (S. 677).

5. Die zu erwartende Ausbeute fester Fettsäuren aus Talg durch Kalkverseifung kann mit Hilfe einer von Dalican empirisch bestimmten Tabelle[1]) festgestellt werden. Es empfiehlt sich, für jede Fettgattung eine besondere Tabelle sich selbst anzufertigen, in der Weise, daß aus den festen und flüssigen Fettsäuren, wie sie aus dem gleichen Fette technisch gewonnen sind, Mischungen von bekanntem Gehalt hergestellt und deren Titer bestimmt werden. Für Kerzenmaterial mittels Schwefelsäureverseifung ist selbstredend Dalicans Tabelle nicht zu verwenden, und es muß daher für diese Methode eine besondere Tabelle[2]) angefertigt werden. Genauere Resultate erhält man bei den Verseifungsmethoden mittels Wasser und Kalk (oder Magnesia) durch Bestimmung der Jodzahl und Berechnung derselben auf Ölsäure. Bei dem Kerzenmaterial, das mittels des Schwefelsäureverseifungsverfahrens oder mittels des gemischten Verfahrens erhalten wird, ist diese Methode jedoch nicht mehr zulässig, da Isoölsäure ebenfalls Jod absorbiert.

6. Die Ausbeute an Glycerin wird direkt nach der oben (S. 679) beschriebenen Methode ermittelt. Zumeist ist diese Bestimmung jedoch überflüssig, indem man rund 10 Proz. Ausbeute für ein neutrales Fett annimmt und für je 10 Proz. freier Fettsäuren 1 Proz. Glycerin in Abzug bringt (vgl. Tabelle 5, „Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie", Braunschweig 1902).

b) Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte.

Um den Gang der Verseifung sowohl bei der Autoklavenarbeit als auch bei der Spaltung mit Schwefelsäure zu kontrollieren, bestimmt man von Zeit zu Zeit die Menge des noch nicht zersetzten Neutralfettes. Man zieht hierzu eine gute Durchschnittsprobe, kocht dieselbe bei der Schwefelsäureverseifungsmethode mit Wasser, bei der Kalk- und

[1]) Vgl. Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 398.

[2]) Ibid. Bd. II, S. 628.

Magnesiaverseifungsmethode mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gut aus, läßt erkalten, hebt den Fettkuchen ab und wäscht denselben säurefrei. Alsdann bestimmt man in ihm die Säure- und die Verseifungszahl. Ist z. B. die Verseifungszahl einer Probe autoklavierten Talges k = 203 und die Säurezahl a = 162,2, dann entspricht die Differenz k — a = 203,0 — 162,2 = 40,8 dem in der Probe vorhandenen Neutralfette. Da die Verseifungszahl eines neutralen Talges rund 195 ist, so haben wir die Proportion.

$$195 : 100 = 40,8 : x; \qquad x = 20,92.$$

Der Prozentgehalt des neutralen Fettes in der Probe ist daher 20,92 und die Prozentzahl der freien Fettsäuren 100 — 20,92 = 79,08.

Die Zwischenprodukte werden nach den Erstarrungspunkten und der Jodzahl (mit der oben gegebenen Einschränkung) bewertet.

Von den Endprodukten werden im Handel die bei der Wasser-, Kalk- und Magnesiaverseifung erhaltenen als Saponifikat- oder Saponifikationsprodukte, diejenigen der übrigen Verseifungsmethoden, die stets zur Reinigung mit überhitztem Dampf destilliert werden müssen, als Destillat- oder Destillationsprodukte bezeichnet. Man spricht daher im Handel von Saponifikat- bzw. Destillat-Stearin, -Olein und Glycerin.

Die Bewertung des „Saponifikatstearins" beruht auf der Höhe des Erstarrungspunktes. Je höher dieser ist, desto wertvoller ist das Kerzenmaterial. Eine definitive Jodzahl zeigt die Menge der in den Preßkuchen zurückgebliebenen Ölsäure an. Eine ausgesprochene Differenz zwischen der Neutralisations- und der Verseifungszahl entspricht der Menge des Neutralfettes, das der Verseifung entgangen ist und nicht mit der Ölsäure ausgepreßt wurde. Für Handelszwecke ist es nur selten erforderlich, die Mengen der Palmitinsäure und Stearinsäure einzeln zu bestimmen.

Das „Destillationsstearin" wird ebenfalls nach seinem Erstarrungspunkte, welcher gewöhnlich niedriger als der des Verseifungsstearins ist, bewertet. Die Jodzahl eines Destillationsstearins bildet ein Maß der vorhandenen Menge von Isoölsäure; die Differenz zwischen Neutralisations- und Verseifungszahl gibt ein Maß des vorhandenen Stearolaktones an.

Eine vollständige Untersuchung des Destillationsstearins umfaßt daher die Bestimmung der Jodzahl, der Neutralisationszahl und der Verseifungszahl und die direkte Bestimmung der Stearinsäure. Die Palmitinsäure wird alsdann durch Differenz gefunden. Es ist daher möglich, vermittels der Jodzahl zwischen „Verseifungsstearin" und „Destillationsstearin" zu unterscheiden. Die Jodzahl des erstgenannten Produktes überschreitet selten wenige Einheiten, während Destillationsstearine Jodzahlen liefern, die meist zwischen 15 und 30 liegen.

Eine beträchtliche Menge von Neutralfett findet sich im Kerzenmaterial, welches für diejenigen „Kompositionskerzen" verwendet wird, die aus einem Gemische von Stearin und Kokosnußstearin bestehen. Verlangt man eine genaue Bestimmun des Neutralfettes, so verseift man am besten 50 g der Probe und bestimmt darin die Glycerinmenge.

Verfälschungsmittel des „Stearins“ sind feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin), destilliertes Wollfettstearin sowie auch Karnaubawachs, das manchmal zugesetzt wird, um den Erstarrungspunkt des Kerzenmaterials zu erhöhen.

Die Anwesenheit dieser Substanzen gibt sich durch die Bestimmung des Unverseifbaren zu erkennen. Die Untersuchung des Unverseifbaren wird nach den im vorangehenden Kapitel beschriebenen Methoden ausgeführt. Auf diese Weise können Paraffin, Ceresin sowie auch Karnaubawachs nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Cholesterin deutet auf einen Zusatz von „destilliertem Wollfettstearin“ hin.

Kerzen, die fast vollständig aus Stearin bestehen, werden hauptsächlich in heißen Ländern gebraucht, da Kerzen, die neben Stearin auch noch viel Paraffin enthalten, infolge ihrer niedrigen Schmelzpunkte sich leicht biegen und tropfen.

In gemäßigten Zonen werden Kerzen gewöhnlich aus Gemischen von Stearin und Paraffin dargestellt.

Die Ölsäure des Handels, „Olein“, „Elain“, ist ein Nebenprodukt und wird, wie oben bereits angedeutet ist, in zwei Qualitäten — „Saponifikationsolein“ und „Destillationsolein“ — auf den Markt gebracht.

Das „Saponifikationsolein“ ist gewöhnlich dunkel gefärbt, und falls es nicht durch künstliche Abkühlung vom „Stearin“ befreit worden ist, enthält es gewöhnlich beträchtliche Mengen fester Fettsäuren. Daher liegt die Jodzahl eines „Oleins“ weit unter 90. Alles Neutralfett, welches im Autoklavenprozeß der Hydrolyse entgangen ist, findet sich in diesem „Olein“; daher ist seine Verseifungszahl höher als seine Neutralisationszahl. Alles in dem ursprünglichen Fette enthaltene Unverseifbare findet sich ebenfalls im „Olein“.

Das „Destillationsolein“, welches durch Schwefelsäureverseifung oder nach dem „gemischten Verfahren“ erhalten worden ist, ist ein Destillationsprodukt und stellt daher ein helles durchsichtiges Öl dar. Es enthält gewöhnlich geringe Mengen fester Fettsäuren, so daß die Jodzahl eines fachgemäß fabrizierten Destillationsoleins aus Talg zwischen 80—86 liegt.

Bevor das Destillationsverfahren der Fettsäuren seine gegenwärtige Vollkommenheit erreicht hatte, enthielten die destillierten Oleine beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen, die sich durch Zersetzung des in der Destillationsblase hinterbliebenen Neutralfettes gebildet hatten und zugleich mit der Ölsäure überdestillierten. Daher war es früher möglich, Destillationsolein von Saponifikationsolein durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in ersteren zu unterscheiden. Gegenwärtig vollziehen sich jedoch die Fabrikationsprozesse in einer so vollkommenen Weise, daß die Destillationsoleine des Handels praktisch frei von Zersetzungsprodukten sind.

Das weitere Nebenprodukt „Glycerin“ wird unten ausführlich besprochen werden.

II. Paraffinkerzen (s. a. S. 564 ff.).

Die chemische Zusammensetzung des Paraffins ist noch nicht völlig bekannt. Sie variiert je nach dem Ursprunge des Paraffins. Das amerikanische Paraffin mag als hauptsächlich aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen der Äthanreihe bestehend angesehen werden. Das in der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie dargestellte Paraffin enthält einige Prozente von Olefinen; daher schwanken auch die Jodzahlen der im Handel erhältlichen Paraffine. Paraffin. welches aus Petroleum erhalten wird, darf nicht als identisch angesehen werden mit dem Paraffin, das mittels trockener Destillation erhalten worden ist. In der Regel ist das durch trockene Destillation dargestellte Paraffin in seiner technischen Verwendbarkeit dem Petroleumparaffin überlegen.

Das schottische Rohparaffin ist im Handel unter dem Namen „Schuppen" („scale") bekannt. Dieses Rohparaffin enthält wechselnde Mengen von Verunreinigungen, Schmutz, Wasser und Kohlenwasserstoffen von niedrigem Schmelzpunkte, die hauptsächlich aus „Weichparaffin" bestehen. Letzteres wird, da es für die Kerzenfabrikation wertlos ist, im Handel (England) als „Öl" bezeichnet.

Es besteht keine feste Trennungslinie zwischen den festen Kohlenwasserstoffen und dem „Öle", da das Hartparaffin allmählich durch Weichparaffin oder niedriger schmelzende Paraffine hindurch in „Öl" übergeht. Die Menge des Öles, das im Fabrikbetriebe ausgepreßt wird, hängt natürlich von einer Reihe von Bedingungen ab, wie Temperatur, Druck, Zeitdauer, während welcher der Druck auf der Masse lastet, usw. Es ist daher leicht ersichtlich, daß eine Laboratoriumsprobe zur Bestimmung von „Öl" eine etwas willkürliche sein muß.

Aus diesem Grunde werden die Untersuchungsmethoden zwischen Verkäufer und Käufer in den Lieferungsbedingungen niedergelegt.

Das Endprodukt der schottischen Paraffinölindustrie wird, falls der Schmelzpunkt unter 48° (= 118° F) liegt, als „Weichparaffin" verkauft. Paraffinwachs von einem oberhalb 120° F = 48,9° C liegenden Schmelzpunkte wird „Hartparaffin" genannt. Das Kerzenmaterial, welches in der sächsisch-thüringischen Industrie erzeugt wird, hat in der Regel einen Schmelzpunkt von 53—56° C; Material von niedrigerem Schmelzpunkte (50—52° C) oder höherem Schmelzpunkte wird nur selten fabriziert.

Außer Farbe, Durchsichtigkeit und auch Geruch ist das wichtigste Kriterium bei der Beurteilung von Paraffin die Bestimmung des Schmelzpunktes. Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt fallen beim Paraffin zusammen. Eine einheitliche Methode, den Erstarrungspunkt des Paraffins zu bestimmen, ist bis jetzt noch nicht vereinbart worden, daher findet man im Handel 3 Methoden. Diese sind als 1. deutsche Probe (Hallenser Vorschrift), 2. englische Probe (English test), 3. amerikanische Probe (American test) bekannt.

Deutsche Probe. Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C

erwärmt und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so groß, daß es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsiussches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den „Verein für Mineralölindustrie" festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, daß das längliche Quecksilbergefäß des Thermometers ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Skala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muß das Becherglas durch Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden; auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen.

Englische Probe. Ein Reagenzglas von etwa 1 Zoll Durchmesser wird etwa 2 Zoll hoch mit dem geschmolzenen Paraffin angefüllt. Ein kleines Thermometer wird eingesenkt und die Masse langsam umgerührt, so daß Reagenzglas und Inhalt langsam abkühlen. Diejenige Temperatur, bei welcher das Thermometer für kurze Zeit stationär bleibt, wird als Schmelzpunkt angesehen. Es sei hierzu bemerkt, daß Paraffin sich nicht wie ein Fettsäuregemisch verhält, welches beim Erstarren eine plötzliche Temperaturerhöhung erleidet. Bei Paraffin bleibt die Quecksilbersäule des Thermometers etwa eine halbe Minute lang stationär, jedoch findet kein Ansteigen des Quecksilbers statt; darauf fällt das Quecksilber allmählich. Der stationäre Temperaturgrad wird besonders deutlich beobachtet, wenn man größere Mengen — etwa 50 g — zu dieser Bestimmung verwendet.

Amerikanische Methode. Der Schmelzpunkt wird, wie folgt bestimmt: Eine Menge von Paraffin, die hinreichend ist, eine runde Schale von $3^3/_4$ Zoll im Durchmesser drei Viertel voll zu füllen, wird geschmolzen. Ein Thermometer mit rundem Quecksilbergefäß wird dann in die geschmolzene Masse eingesenkt, so daß die Kugel sich nur zu drei Vierteln im Paraffin befindet. Man läßt nun das Paraffin langsam abkühlen und notiert diejenige Temperatur, bei welcher die ersten Anzeichen einer Haut, die von der Gefäßwandung bis zum Thermometer sich hinzieht, auftreten, als Schmelzpunkt.

Es ist klar, daß die Schmelzpunktsbestimmung nach der deutschen und amerikanischen Methode zu sehr unsicheren Resultaten führen muß. Es ist daher am zweckmäßigsten, die englische Methode zu adoptieren. Mit Bezug auf die deutsche Methode sei erwähnt, daß die Fabrikanten von Braunkohlenparaffin wahrscheinlich die Shukoffsche Methode (S. 731 und 732) annehmen werden. L. Weinstein hat gezeigt, daß Schmelzpunktsbestimmungen im Kapillarrohr zu übereinstimmenden Resultaten führen.

Kerzen, die ausschließlich aus Paraffin hergestellt werden, sind zu weich und biegen sich zu leicht; daher ist es erforderlich, dem Paraffin, das zur Kerzenfabrikation dient, 5—15 Proz. „Stearin" zuzusetzen.

Paraffin Proz.	Schmelzpunkt °C	Stearinsäure vom Schmelzpunkt 54° C Proz.	Schmelzpunkt der Mischung °C
90,0	36,5	10,0	36,5
66,6		33,3	39,0
33,3		66,6	45,75
10,0		90,0	51,75
90,0	37,5	10,0	36,5
66,6		33,3	35,5
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,0
90,0	40,75	10,0	39,75
66,6		33,3	40,5
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,0
90,0	45,0	10,0	44,0
66,6		33,3	40,75
33,3		66,6	48,0
10,0		90,0	52,5
90,0	48,5	10,0	47,5
66,6		33,3	45,0
33,3		66,6	47,75
10,0		90,0	52,5
90,0	50,0	10,0	49,0
66.6		33,3	47,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,5
90,0	54,0	10,0	53,0
66,6		33,3	49,0
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,5
90,0	56,5	10,0	55,5
66,6		33,3	52,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90.0	52,5

Es ist bereits oben angedeutet worden (S. 729), daß „Stearin“ mit verschiedenen Mengen von Paraffinwachs versetzt wird. Der Schmelzpunkt eines Gemisches von „Stearin“ und Paraffin kann nicht aus den Schmelzpunkten der Komponenten berechnet werden. Es ist daher für die Betriebskontrolle erforderlich, daß jeder Fabrikschemiker für sich eine Tabelle für das von ihm verarbeitete Material konstruiere.

Eine derartige empirische Tabelle ist die voranstehende, von Scheithauer für Gemische von thüringischem Paraffin und „Stearin“ angegebene Tabelle (S. 739).

Der Stearinsäuregehalt in Paraffinkerzen wird bestimmt durch Auflösen von 5—10 g der Probe in Petroleumäther oder Äther, Zusatz einiger Kubikzentimeter Alkohol und Titration mit Normalalkali unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die Anzahl der Kubikzentimeter verbrauchten Alkalis wird mit 0,284 multipliziert und durch das in Arbeit genommene Gewicht dividiert.

III. Walratkerzen.

Walratkerzen werden aus raffiniertem Walrat dargestellt. Sie werden immer noch als Beleuchtungsmittel gebraucht, obwohl sie zum größten Teile durch die billigeren Stearin- und Paraffinkerzen verdrängt worden sind. Bis vor kurzem wurden die Walratkerzen ausschließlich als Norm für die photometrischen Messungen in England verwendet.

Aus Walrat allein können Kerzen nicht dargestellt werden, da das Material zu spröde ist; daher wird dem Walrat Bienenwachs, Talg, „Stearin“, Paraffin und Ceresin zugemischt. Die für photometrische Zwecke in England benutzten Standardwalratkerzen dürfen nur einen Zusatz besten luftgebleichten weißen Bienenwachses vom Schmelzpunkte 62° enthalten. Kein anderes Material darf verwendet werden, und die erlaubte Menge von Bienenwachs muß zwischen 3—4,5 Proz. liegen. Der Walrat selbst muß einen zwischen 45° und 46° liegenden Schmelzpunkt haben.

Die in der Tabelle IX S. 706 angegebenen Kennziffern des Walrats gestatten, Verfälschungen mit den genannten Materialien nachzuweisen.

IV. Wachskerzen, Bienenwachskerzen.

Die Wachskerzen für die Kirchenlichter Rußlands, für die ein sehr bedeutender Teil der ganzen Wachsproduktion Verwendung findet, müssen stets aus reinem Bienenwachs gefertigt sein. Die katholische Kirche erlaubt jetzt für rituelle Zwecke Kirchenlichter, die 75, 65 und noch weniger Proz. Bienenwachs enthalten (Lewkowitsch, Chem. Technology 1909, Bd. III, 337.) Daher sind im Handel — außer für und in Rußland — meist nur noch mit Zusätzen versetzte „Bienenwachs“-Kerzen anzutreffen. Die gebräuchlichsten Zusätze sind Stearinsäure, Talg und Harz, Spermaceti, vor allem aber Ceresin und Paraffin. Wachsarten des Pflanzenreichs, wie Karnaubawachs, machen Bienen-

wachskerzen praktisch wertlos. Bienenwachs enthält keine Glyceride, sondern neben freien hochmolekularen Fettsäuren (viel Cerotin- und wenig Melissinsäure) hauptsächlich Myricin (Palmitinsäure-Myricylester), Myricyl- und Cerylalkohol, daneben noch kleinere Mengen Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Säuren. Das rohe Wachs ist in der Regel gelb bis rotbräunlich gefärbt. Es besitzt den angenehmen Geruch des Honigs, eine feinkörnige Struktur und ist bei mittlerer Temperatur knetbar, bei niedriger spröde. Es enthält stets eingebettete Pollenkörner, die den Nachweis von Rohwachs mittels des Mikroskops leicht machen. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit heißem Wasser gereinigt und durch Einwirkung der Sonne oder durch chemische Agenzien gebleicht, verliert das Rohwachs seinen Farbstoff und bildet das weiße Wachs, das rein weiß oder schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, spröde und schwerer ist als gelbes Wachs, auch zumeist einen glatten Bruch zeigt.

Die wichtigsten Kennziffern des reinen, gelben Bienenwachses sind in Tabelle IX S. 706 angegeben worden. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Zahlen nicht für indische Wachse gelten, welche abnorme Zahlen liefern (vgl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 756).

Über die Reinheit einer Wachssorte geben der Schmelzpunkt, das spez. Gewicht und die Löslichkeit in Chloroform vorläufigen Aufschluß.

Auch die Jodzahl, die bei reinem gelben Wachs 9—11 beträgt, während sie für weißes Wachs niedriger liegt (rund 4), kann in Zweifelsfällen herangezogen werden.

Die wichtigsten Kennziffern für die Untersuchung reinen Bienenwachses sind die Säure- und die Verseifungszahl. Die Säurezahl des gelben Wachses liegt bei 18—22 (zumeist 19—20), die Verseifungszahl bei 88—99, daher die Differenz[1]) der Verseifungszahl und Säurezahl zwischen 69—78. Da die höheren und niedrigeren Zahlen häufig zusammen vorkommen, so schwankt der Quotient $\frac{\text{Verseifungszahl} - \text{Säurezahl}}{\text{Säurezahl}}$, „Hüblsche Verhältniszahl", in engen Grenzen, nämlich zwischen 3,6—3,8. Für weißes Wachs sind die Grenzen etwas weiter zu stecken, nämlich für die

Säurezahl	19,7— 24,00
Verseifungszahl	93,5—107,00
Hüblsche Verhältniszahl	2,96— 3,97.

Die Bestimmungsmethode der Verseifungszahl ist im allgemeinen dieselbe wie bei den Fetten (S. 670). Sie wird nur dadurch etwas modifiziert, daß sowohl die Ester des reinen Bienenwachses als auch vor allem die üblichsten Verfälschungsmittel desselben (Paraffin und Ceresin) in Alkohol fast unlöslich sind. Da diese die löslichen Teile umhüllen

[1]) Diese Differenz wurde von Hübl als „Ätherzahl" bezeichnet; aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde dieser Ausdruck von mir vermieden.

und der Einwirkung des Alkalis entziehen, können leicht falsche Resultate erhalten werden.

Zur Bestimmung der Säurezahl werden 3—5 g Bienenwachs mit 25 ccm 95 proz. Alkohol einige Zeit erwärmt und dann die freie Säure unter Zusatz von Phenolphtalein mit alkoholischer ½ N.-Alkalilauge titriert. Die Verseifungszahl bestimmt man in einer frischen Menge von etwa 1,5—2 g mit 25 ccm ½ N.-Kalilauge, die mit Alkohol von mindestens 96 Proz. hergestellt war. Das Kochen muß mindestens eine Stunde lang (auf dem Drahtnetze) unterhalten werden, da sonst die Verseifung nicht vollständig ist.

Handelt es sich lediglich darum, die Reinheit eines Bienenwachses zu konstatieren, so kann man sich darauf beschränken, die Säure- und Verseifungszahl zu bestimmen. Geben diese normale Werte, so bestimmt man noch das spez. Gewicht und prüft qualitativ auf Ceresin und Paraffin nach der Weinwurmschen Methode (s. unten S. 741). Sind letztere Kohlenwasserstoffe abwesend, und liegt das spez. Gewicht in den oben angegebenen Grenzen, so kann die Probe rein sein. Zur Sicherheit bestimmt man noch den Schmelzpunkt und ev. auch die Jodzahl.

Folgende Tabelle enthält die Kennziffern reinen Bienenwachses und dessen üblichster Verfälschungsmittel (Durchschnittswerte):

	Säurezahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Bienenwachs, gelbes	19—21	91—97	3,62—3,84
weißes	19,7—24	93,5—107	2,96—3,97
Karnaubawachs	2	80	39
Chinesisches (Insekten-) Wachs	0	80,4	—
Japanwachs	20	227	10,8
Myrtenwachs	3	208	68,3
Walrat	0	130	—
Talg und Preßtalg	4—10	195	18,5—48
Stearinsäure (technisch)	200	200	—
Kolophonium	130—164,6	146,8—194	0,126—0,191
Paraffin und Ceresin [1])	0	0	0

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Liegt die Verseifungszahl eines Wachsmusters unter 92, und ist die Verhältniszahl zugleich die des reinen Wachses, so ist Paraffin oder Ceresin beigemengt.

Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so sind Verfälschungen mit Talg, Japanwachs, Walrat oder fremden Wachsarten wahrscheinlich. Liegt zugleich die Säurezahl unter 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Eine zu kleine Verhältniszahl (hohe Säurezahl) läßt auf Zusatz von Stearinsäure oder Harz (Kolophonium) schließen. Zugleich aber zeigen die mitgeteilten Zahlen, daß kompliziertere Fälschungen unter gleichzeitigem Zusatz mehrerer Surrogate möglich sind, die auf diese Weise

[1]) Käufliches Paraffin und Ceresin sind nicht immer völlig säurefrei.

nicht erkannt werden. So würde ein Gemisch von 37½ Proz. Japanwachs, 6½ Proz. Stearinsäure und 56 Proz. Ceresin, das also überhaupt kein Wachs enthält, ganz normale Zahlen ergeben. In solchen Fällen verrät sich indessen die Fälschung nicht nur an den äußeren Eigenschaften (Bruch, Geschmack), sondern auch durch folgende Prüfungsmethoden:

Nachweis von Glyceriden. Bienenwachs enthält keine Glyceride. Verseift man 20 g der Probe und prüft auf Glycerin, so ist bei positivem Ausfall auf die Gegenwart von Fetten (Japanwachs, Talg) zu schließen.

Nachweis von Stearinsäure. Die Stearinsäure ist in Alkohol leichter löslich als die im Wachse frei vorkommende Cerotinsäure. Kocht man daher 1 g Wachs mit 10 ccm Alkohol von 80 Vol.-Prozent, läßt erkalten, filtriert und setzt zum Filtrat Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit nur sehr wenig, falls das Wachs rein ist, während sich vorhandene Stearinsäure in Flocken abscheidet. Es wird auf diese Weise noch der Zusatz von 1 Proz. Stearinsäure erkannt.

Es ist jedoch zu beachten, daß, falls Kolophonium gleichzeitig vorhanden ist, auch dieses aufgelöst wird und mit Wasser eine Emulsion gibt. (Betreffs einer von Buchner vorgeschlagenen und von Berg kritisierten Methode vgl. Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 489.)

Nachweis von Harz. Mit Harz versetztes Wachs gibt sich leicht durch seinen Geschmack und seine Klebrigkeit zu erkennen. Es hängt sich, im Gegensatz zu reinem Wachs, beim Kauen an die Zähne. Zum Nachweise von Harz bedient man sich der Reaktion von Liebermann-Storch (S. 685), zur quantitativen Bestimmung der Methode von Twitchell (S. 751).

Nachweis von Ceresin und Paraffin. Weinwurms Probe. Man verseift 5 g Wachs mit 25 ccm alkoholischer ½ N.-Alkalilauge, verdunstet den Alkohol, setzt dann 20 ccm konzentriertes Glycerin hinzu und erwärmt weiter, bis alles gelöst ist. Fügt man jetzt ca. 100 ccm kochendes Wasser hinzu, so erhält man bei echtem Bienenwachs eine mehr oder weniger klare, durchsichtige bis durchscheinende Lösung. Legt man ein mit normaler Letterngröße bedrucktes Papier unter das Gefäß, so muß die Schrift vollkommen lesbar sein. Sind dagegen dem Wachs mindestens 5 Proz. Ceresin oder Paraffin beigemengt, so erhält man eine trübe Lösung oder einen stärkeren Niederschlag, der ein Lesen nicht zuläßt. Ist die Trübung gering, so ist die Anwesenheit von etwa 3 Proz. Ceresin möglich. Um diese nachzuweisen, stellt man eine zweite Probe an und fügt vor der Verseifung dem Wachs 3 Proz. Ceresin zu. Erhält man jetzt eine starke Trübung, so waren schon vorher kleine Mengen fremder Kohlenwasserstoffe zugegen; wird die Trübung nicht wesentlich stärker, so ist deren Gegenwart nicht anzunehmen. Bei Anwesenheit von 8 Proz. erhält man schon einen Niederschlag.

Es ist jedoch hierbei zu beachten, daß diese Probe nur als Vorprobe dienen darf. Auch zeigt eine Trübung nicht ausschließlich Pa-

raffin und Ceresin an, da (wie ich gefunden habe) ein mit 50 Proz. Karnaubawachs oder Insektenwachs versetztes Bienenwachs eine ebenso starke Trübung gibt wie ein mit 5 Proz. Paraffin verfälschtes Bienenwachs.

Zur quantitativen Bestimmung des Ceresins oder Paraffins benutzt man die zuverlässige Methode von A. und P. Buisine (Monit. scientif. 1890, 1134). Man schmilzt 2—10 g Wachs in einem kleinen Porzellantiegel, fügt das gleiche Gewicht feingepulverten Ätzkalis hinzu und rührt um. Die beim Erkalten entstandene harte Masse wird pulverisiert und mit 3 Teilen Kalikalk auf 1 Teil Wachs innig gemischt. Der Kalikalk wird aus 1 Teil Kalihydrat und 2 Teilen Kalk bereitet. Das Gemisch wird in eine Proberöhre oder in ein birnförmiges Kölbchen gebracht und dieses im Quecksilberbade erhitzt, wobei man die Temperatur 2 Stunden lang auf 250° erhält. Das Bad besteht aus einem eisernen Gefäße mit luftdicht aufzusetzendem Deckel, welcher drei Öffnungen enthält: in die eine wird das Kölbchen, in die zweite ein Thermometer mittels Korkes eingesetzt, während die dritte ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe trägt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, mit trocknem Äther extrahiert, der Auszug filtriert, abdestilliert und der Rückstand, wenn nötig, nach nochmaligem Lösen in Äther und Filtrieren getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt zwischen 12,5 und 14,5 Proz.[1]; ein Zusatz von 3 bis 5 Proz. Ceresin oder Paraffin läßt sich schon mit Sicherheit erkennen.

Erkennung von Karnaubawachs. Ein Zusatz von Karnaubawachs erhöht das spez. Gewicht und den Schmelzpunkt der Probe. In Chloroform ist Karnaubawachs nicht vollständig löslich, im Gegensatz zu reinem gelben Wachs. Auch die Weinwurmsche Probe dient als gute Vorprobe. Der einwandsfreie Nachweis und etwa gar die quantitative Feststellung des Zusatzes ist ein schwieriges Problem und kann nur durch eine eingehende Untersuchung der freien wie der gebundenen Fettsäuren gelöst werden. Das gleiche gilt von der Erkennung des Insektenwachses.

Zur Erkennung der einzelnen Bestandteile einer weißen Wachskerze, die aus einem Gemisch gebleichten Bienenwachses, Spermaceti, Stearinsäure, Paraffin und (oder) Ceresin besteht und zur Erkennung von Verfälschungen muß auf J. Lewkowitsch, Chem. Technology 1909, Bd. II, S. 776 und Bd. III, S. 335 verwiesen werden.

V. Ceresin (s. a. S. 571 ff.).

Ceresin ist das aus dem Ozokerit (Erdwachs) durch Raffination erhaltene Produkt. Der Ozokerit ist ein bituminöses Naturprodukt, das sich meist in der Nähe von Petroleumfundorten an vielen Punkten der Erde vorfindet. Die ergiebigsten Lagerstätten finden sich zurzeit in

[1]) Kürzlich fanden Hett und Ahrens sogar bis zu 17,35 Proz. Kohlenwasserstoffe.

Galizien. Das gereinigte Ceresin variiert in der Farbe von dunklem Orangegelb bis zum fast reinen Weiß. Es hat das spezifische Gewicht 0,918—0,922, schmilzt (höher als Paraffin) bei 61—78° C, zeigt muscheligen Bruch und ist nicht krystallinisch. Reine Muster sind geruchlos. Es wird verfälscht mit Paraffin und mit Kolophonium. Auch Zusätze von Karnaubawachs zur Erhöhung des Schmelzpunktes kommen vor.

Der Schmelzpunkt des Ceresins wird durch einen beträchtlichen Paraffinzusatz bedeutend herabgedrückt. Für zollamtliche Zwecke war zum Nachweise von Paraffin die Bestimmung des „Tropfpunktes" vorgeschrieben. Es ist dies diejenige Temperatur, bei welcher ein an einem Glasstab von 3 mm Dicke hängender Tropfen der zu untersuchenden Masse beim langsamen Erwärmen in einem nicht luftdicht verschlossenen, 30 mm weiten, 50 mm hohen Reagenzglas abfällt. Für die Feststellung des Tropfpunktes ist das Reagenzglas zu vier Fünfteln in Wasser einzutauchen, dessen Temperatur von Minute zu Minute um 1° C steigen soll. Neben dem Glasstab ist das Thermometer in der Weise anzubringen, daß die Kugel in gleicher Höhe mit dem Tropfen 20 mm vom Boden des Glases absteht, und daß Glasstab und Thermometer sich gleich weit von den Wandungen des Glases befinden. Die Größe des Tropfens ist bei der Herstellung durch etwa 10 mm tiefes Eintauchen des Stabes in die auf einem Wasserbade schmelzende Masse so zu bemessen, daß der erstarrende Tropfen unter der ebenen Endfläche des Stabes nahezu eine Halbkugel bildet. Diese Vorschrift ist von Holde (Mitteil. der K. Techn. Versuchsanst. zu Berlin **1899**, 103) als unzuverlässig bezeichnet worden. Im Handelsgebrauche ist noch vielfach die Schmelzpunktsbestimmung nach der Pohlschen Methode üblich, die durch Ubbelohdes Vorschlag (S. 663) an Präzision gewonnen hat.

Zum Nachweis von Paraffin in Ceresin haben Marcusson und Schlüter ein Verfahren angegeben, welches annähernd richtige Resultate unter bestimmten Bedingungen liefern soll; da diese Methode jedoch der Nachprüfung bedarf, muß der Leser auf das Original (Chem.-Ztg. 1907, 348; 1907) verwiesen werden.

Bei Anwesenheit von Kolophonium zeigt das Ceresin eine Säurezahl. Zwar kommen unverfälschte Handelsprodukte vor, die von der Raffination mit Schwefelsäure her einen kleinen Säuregehalt aufweisen (Säurezahl bis 4); doch rentieren sich Verfälschungen mit Harz nur bei Zusätzen, die weit höher sind, als es diesen Zahlen entspricht. Kolophonium läßt sich im Alkoholauszug, wie S. 741 beschrieben, nachweisen und bestimmen.

L. Seife.

Seifen sind Salze der Fettsäuren. Wir unterscheiden Salze der Alkalimetalle einerseits und Salze der Erdalkali- und Schwermetalle andererseits. In der Technik wird jedoch der Ausdruck Seife gewöhnlich nur auf die Alkalisalze der nichtflüchtigen Fettsäuren angewendet. Je nachdem die Base Natron oder Kali ist, unter-

scheiden wir zwischen harten Seifen — Natronseifen — und weichen Seifen — Kaliseifen (Schmierseifen). Diese Seifen werden auch lösliche Seifen genannt.

Die Salze der Erdalkali- und Schwermetalle werden als Metallseifen, wasserunlösliche Seifen bezeichnet (s. unten).

Die Natronseifen

werden im großen nach zwei Verfahren dargestellt: 1. nach dem sogen. kalten Verfahren, 2. nach dem Kochverfahren (heißen Verfahren).

Zur Fabrikation nach dem ersten Verfahren, wozu starke kaustische Soda benutzt werden muß, eignen sich vorzugsweise die zur Kokosnußölgruppe gehörenden Pflanzenfette. Mit Hilfe dieser Fette lassen sich auch andere Fette, die durch konzentrierte Natronlauge nicht leicht angegriffen werden (wie Olivenöl, Talg, Schweinefett) in der Kälte in Seife überführen. Die so resultierenden „kaltgerührten" Seifen enthalten natürlich das gesamte Glycerin sowie auch alle in der Natronlauge etwa vorhandenen fremden Salze (und häufig auch freies Alkali und sogar auch unverseiftes Fett).

Theoretisch hat eine aus Kokosnußöl oder Palmkernöl bereitete Seife die folgende Zusammensetzung:

Fettsäureanhydride	54,50	Proz.
Natriumoxyd (Na_2O)	8,86	-
Wasser und Glycerin (Diff.) . . .	36,64	-
	100,00	Proz.

Diesen Seifen werden häufig noch „Füllungsmittel" einverleibt.

Die nach dem zweiten Verfahren (Kochverfahren) hergestellten Seifen werden entweder aus den verschiedensten Gemischen neutraler Öle und Fette durch Kochen mit Natronlauge oder aus den im großen dargestellten „Fettsäuren" durch Kochen mit Natriumcarbonat und Natronlauge gewonnen. Ein drittes Verfahren, das auf der doppelten Umsetzung von Kalkseifen mittels Soda beruht, hat in einigen kleinen Seifenfabriken Eingang gefunden. Der bei dem Kochverfahren erhaltene „Seifenleim" wird mit Kochsalz ausgesalzen, der „Kern" wieder verleimt und durch geeignete „Abrichtung" in „Kernseife" übergeführt, die beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt, so daß sie in die bekannten Seifenriegel geschnitten werden kann. Das Glycerin der Neutralfette geht dabei in die „Unterlauge". Eine solche Seife kann nicht mit einem höheren Gehalte an Fettsäuren als 63—64 Proz. hergestellt werden. Die theoretische Zusammensetzung derselben ist, unter Annahme des mittleren Molekulargewichts der Fettsäuren von 275, die folgende:

Fettsäureanhydride	61,80	Proz.
Natriumoxyd	7,21	-
Wasser	30,99	-

Will man Seifen mit einem geringeren Gehalte an Wasser — wie bei der Fabrikation der pilierten Seifen (Toiletteseifen) — darstellen,

so muß die Kernseife zuvor durch Trocknen von einem Teile des Wassers („Konstitutionswasser") befreit werden. Will man umgekehrt Seifen mit höherem Wassergehalt herstellen, so werden der Kernseife Lösungen von Wasserglas, Soda, Glaubersalz, Kochsalz usw. entweder in der Seifenpfanne selbst einverleibt oder auch in besonderen Mischapparaten zugesetzt. Diese „gestreckten" oder „geschliffenen" Seifen sind die billigen Haushaltungsseifen, deren Fettsäuregehalt durch die Füllung sogar bis auf 12—16 Proz. herabgedrückt werden kann.

Weitere Abarten der Natronseifen sind 1. Transparentseifen, die entweder durch Auflösen von Kernseifen in Alkohol, Abdestillieren des Alkohols und Formen des gelatinösen Rückstandes dargestellt werden und hohe Prozentgehalte an Fettsäuren aufweisen oder (billige) gefüllte, durch Zusatz von Zuckerlösung transparent gemachte Seifen sind, 2. Seifenpulver, Waschpulver, „Fettlaugenmehl", die durch Vermahlen von Natronseifen mit Soda etc. hergestellt werden.

Die Kaliseifen (Schmierseifen)

werden durch Kochen der Neutralfette oder der technischen „Fettsäuren" mit Kalilauge bzw. Pottasche und Kalilauge dargestellt. Ein Aussalzen findet bei der Fabrikation dieser Seifen nicht statt, daher verbleibt in den Schmierseifen — wie in den kaltgerührten harten Seifen — alles aus dem Neutralfette erhältliche Glycerin sowie der Überschuß des Alkalis, der Pottasche und alle etwa zugesetzen „Füllungen". Normale Schmierseifen können in der Seifenpfanne nicht mit einem höheren Fettsäuregehalte als etwa 40 Proz. dargestellt werden. Daher ist die theoretische Zusammensetzung einer Schmierseife aus Neutralfetten oder „Fettsäuren", unter der Annahme des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren von 275, die folgende:

Fettsäureanhydride	38,700	Proz.
Kaliumoxyd (K_2O).	6,843	-
Wasser und Glycerin (Diff.) . . .	54,467	-
	100,000	Proz.

Auch die Kaliseifen werden häufig „gefüllt", so daß der Fettsäuregehalt der Handelsprodukte bis auf 25 Proz. und weniger sinkt. Häufig wird Harz mit versotten, so daß die aus der Seife isolierten Fettsäuren die Harzsäuren einschließen, deren Gehalt besonders nach der Methode Twitchells (S. 750) ermittelt wird.

Die Anzahl von Substanzen, die zugestandenermaßen den Seifen einverleibt werden, um ihnen irgendeine (wirklich oder angeblich) wertvolle Eigenschaft zu verleihen, ist nahezu Legion. Es muß in jedem einzelnen Falle dem Analytiker die Entscheidung darüber überlassen werden, ob Petroleum, Paraffin, Teeröl, Schwefel usw. als Verfälschungsmittel anzusehen sind oder nicht.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Seifenindustrie und im Hinblick auf die vom Publikum gestellten Anforderungen ist es schwer zu sagen, was eine Verfälschung konstituiert.

Harz (Kolophonium) ist ein legitimes Ersatzmittel der Fettsäuren, da die Alkalisalze der Harzsäuren Waschkraft besitzen. Daher wird Harzsäure, die man beim Zersetzen einer Seife mit Mineralsäure erhält, gewöhnlich als Fettsäure angerechnet.

Silikat und Borat besitzen ebenfalls Waschkraft; diese Substanzen müssen aber als auf der Grenzlinie zwischen legitimen Bestandteilen und Verfälschungen stehend angesehen werden.

Farbstoffe in Seifen dürfen nicht als unerlaubte Zusätze betrachtet werden, da im Handel gefärbte Seifen verlangt werden. Vorausgesetzt, daß der Farbstoff unschädlich ist, darf daher kein Widerspruch gegen denselben erhoben werden. Der Analytiker wird höchstens zu untersuchen haben, ob ein Farbstoff giftige Metalle enthält oder nicht.

Ätherische Öle in Seifen sind gegenwärtig nahezu ein notwendiger Bestandteil geworden. Die Menge derselben ist natürlich zumeist gering und beansprucht nur selten die Aufmerksamkeit des Analytikers.

Ein Zweifel darüber, daß eine Verfälschung stattgefunden hat, kann jedoch dann nicht obwalten, wenn man Füllmittel oder „Beschwerungsmittel“ in einer Seife gefunden hat. Unter diese Kategorie fallen Stärke, Ton, Talk, Sand usw. Der in einer als „Sandseife“ verkauften Seife gefundene Sand kann natürlich nicht als Verfälschungsmittel angesehen werden.

Das Fettrohmaterial

der Seifenfabrikation — die Neutralfette und die Fettsäuren — werden nach den im vorigen Kapitel angegebenen Methoden untersucht. In den technischen „Fettsäuren“ wird die Menge des Neutralfettes und der Fettsäuren bestimmt (vgl. S. 733).

Im folgenden sind die zuverlässigsten Methoden (unter Weglassung einer großen Anzahl von Vorschlägen) für die **Untersuchung und Bewertung von Handelsseifen** angegeben. Ich habe keinen Versuch gemacht, einen vollständigen Gang einer Seifenanalyse, welche die Ermittelung aller Substanzen, die möglicherweise vorhanden sein können, einschließt, zu geben, da ein solches Vorgehen nur sehr wenig Wert haben würde.

Beim Probenehmen muß große Umsicht geübt werden, wenn schwere Irrtümer in der Wasserbestimmung vermieden werden sollen. Beim Aussetzen an die Luft trocknet Seife an der Oberfläche, und sobald sich eine trockene Schicht („Rinde“) an den Außenflächen einer harten Seife gebildet hat, wird das Innere gegen Wasserverlust durch Verdunstung geschützt. Bei harten Seifen müssen daher die zur Analyse bestimmten Proben aus der Mitte des Seifenstückes entnommen werden, indem man die Rinde wegschneidet; wieviel weggeschnitten werden muß, kann meistens durch Besichtigung der Probe entschieden werden, da ein Transversalschnitt zeigt, bis zu welcher Tiefe das Trocknen stattgefunden hat. Vorschläge, eine Probe mittels eines Korkbohrers zu machen oder durch Transversalschnitte ein Stück herauszuschneiden, um eine „Durch-

schnittsprobe“ zu erhalten, führen zu falschen Resultaten. Wenn die zu untersuchende Probe frisch ist, also mindestens 30 Proz. Wasser enthält, dann wägt man eine etwas größere Menge ziemlich rasch ab (da Seife an die trockene Luft einer Wage leicht Wasser abgibt). Aus demselben Grunde soll auch die Probe vor dem Abwägen nicht in Scheiben geschnitten werden; dies ist höchstens zulässig, wenn eine pilierte Seife oder eine ausgetrocknete Seife vorliegt.

In solchen Fällen müssen die wohlbekannten Hilfsmittel zur Verhinderung eines Wasserverlustes während des Wägens angewandt werden.

Ähnliche Vorsicht muß beim Probeziehen einer Schmierseife beobachtet werden. Das Muster muß aus der Mitte entnommen werden.

a) Bestimmung der Fettmasse und des Gesamtalkalis.

Eine rasche und für die Zwecke der Handelsanalyse genügend genaue Methode ist die folgende: Man wägt 5—10 g der Probe (oder 50 g auf einer Zentigramme angebenden Wage) genau ab und löst in heißem Wasser in einem Becherglase oder einer Porzellanschale durch langsames Erwärmen, wobei man beständig mit einem Glasstabe durchrührt, um das Anbacken der Seife am Boden des Gefäßes zu verhindern. Nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange wird mit einem Überschusse titrierter Schwefelsäure (oder, falls die Chloride und Sulfate bestimmt werden sollen, verdünnter Salpetersäure) unter fortwährendem Rühren erwärmt, bis die abgeschiedenen Fettsäuren sich verflüssigt haben, etwa 5 g (oder 20 g für 50 g Seife) trocknen Bienenwachses oder Paraffins[1]) werden zugesetzt und wieder erhitzt, bis das Gemisch der Fettsäuren und des Wachses sich über der wäßrigen Lösung als eine klare, durchsichtige Ölschicht, frei von festen Partikelchen, abgeschieden hat. Man spült den Glasstab mit siedendem Wasser ab, erhitzt, bis die Fettsubstanz sich wieder zu einer Masse vereinigt hat, entfernt das Gefäß von der Wärmequelle und läßt erstarren. Ein etwaiger weißer Niederschlag am Boden des Gefäßes deutet auf die Anwesenheit von Silikat oder von Füllungsmitteln hin, die in Mineralsäuren unlöslich sind.

Der erstarrte Fettkuchen wird mittels eines Platinspatels abgenommen, mit kaltem Wasser abgespült und auf Filtrierpapier gebracht. Etwaige geringe Fettmengen, die an der Gefäßwandung anhängen, werden sorgfältig abgekratzt und mit der Hauptmasse vereinigt. Man trocknet den Kuchen mit Filtrierpapier und bringt ihn auf das zuvor benutzte Uhrglas, mit der unteren Seite nach oben, läßt in einem Exsikkator trocknen und wägt. (Für die Betriebskontrolle, wozu am besten 50 g angewendet werden, ist es hinreichend genau, unmittelbar nach dem Trocknen mit Filtrierpapier zu wägen; man muß nur dafür Sorge tragen, daß alles Wasser, welches sich etwa in den Höhlungen des Kuchens befindet, entfernt wird.) Sollte der Kuchen etwa Höhlungen enthalten, welche Wasser und sogar Säure einschließen, was nur dann eintritt, wenn die Masse nicht genügend lange erhitzt worden ist, dann schmelze

[1]) Wenn man weiß, daß die Fettsäuren zu einer harten Masse erstarren, kann der Zusatz von Wachs usw. natürlich unterbleiben.

man den Kuchen in einer Porzellanschale über Wasser, lasse erstarren und verfahre, wie zuvor beschrieben.

Von dem so gefundenen Gewichte wird das Gewicht des Wachses oder Paraffins abgezogen, die Differenz als Fettmasse berechnet und, wenn keine weitere Untersuchung nötig ist, gewöhnlich als Fettsäure betrachtet; dies ist jedoch nur dann richtig, wenn man sich von der Abwesenheit von Neutralfett, Wachs und Unverseifbarem überzeugt hat. Harzsäure rechnet man als Fettsäure an, es sei denn, daß die Harzsäuren besonders bestimmt werden sollen. Die saure Flüssigkeit wird filtriert, der Überschuß der Säure mit Normalalkali zurücktitriert und somit das Gesamtalkali gefunden.

Etwaige lösliche Fettsäuren, die in der Seife vorhanden sind, gehen zum Teil in die saure Flüssigkeit über; in der Regel können dieselben vollständig vernachlässigt werden, es sei denn, daß Kokosnußöl- oder Palmkernölseifen vorliegen. In solchen Fällen ist es am besten, mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten oder, falls es zulässig ist, Kochsalz zuzusetzen, welches das Lösen der Hauptmenge der löslichen Säuren verhindert, so daß der gelöst gebliebene Anteil vernachlässigt werden kann. Ist große Genauigkeit erforderlich, so zersetze man die Seife unter Äther und bringe dadurch die Fettsäuren, sowie sie sich abscheiden, in ätherische Lösung. Weniger genau ist es, die wäßrige Lösung bis zur Neutralität gegen Methylorange zu titrieren, darauf Phenolphtalein zuzusetzen und wiederum mit $^1/_{10}$ Normalkali zu titrieren. In solchen Fällen berechnet man das bei der zweiten Titration verbrauchte Alkali etwa auf Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, vom Molekulargewicht 144 und addiert die so gefundene Menge zur Hauptmasse der Fettsäuren.

Eine beträchtliche Anzahl von Methoden ist von verschiedenen Chemikern vorgeschlagen worden, angeblich um größere Genauigkeit zu erzielen. Meiner Ansicht nach komplizieren sie jedoch nur die Analyse, ohne irgendwelche Vorteile zu bieten.

Wenn durch eine eingehendere Untersuchung die Abwesenheit von Neutralfett, Wachs und Unverseifbarem (S. 752) erwiesen worden ist, dann wird die Fettmasse als Fettsäure angerechnet. Sie wird in einer vollständigen Seifenanalyse mit 0,9675 multipliziert, um sie auf Anhydrid umzurechnen.

Je höher die Prozentzahl der Fettsäuren ist, um so mehr wirkliche Seife enthält die Probe. Ein Vergleich der Analysenresultate mit den oben gegebenen theoretischen Zusammensetzungen von Seifen wird bei der Bewertung einer Probe die geeignete Anleitung geben.

b) Gebundenes Alkali, freies kaustisches Alkali und alkalische Salze. Freie Fettsäuren.

Das Gesamtalkali ist die Summe der einzelnen Mengen von Alkali, die in der Seife vorhanden sind, als 1. Alkali, an Fettsäuren und Harzsäuren gebunden: „Gebundenes Alkali", 2. freies kaustisches Alkali, 3. Alkali als Carbonat, Silikat oder Borat.

1. **Das gebundene Alkali** wird gewöhnlich durch Differenz gefunden. indem man die Summe der Alkalimengen, die unter 2. und 3. ermittelt wurde, von der wie oben für das Gesamtalkali gefundenen Menge abzieht. Dieses gebundene Alkali kann jedoch auch direkt bestimmt werden. indem man die alkoholische Lösung der Seife (2.), nachdem man sie gegen Phenolphtalein neutral gemacht hat, nach Zusatz von Methylorange titriert. Dieses mag zur Kontrolle ausgeführt werden, oder um die Bestimmung des Alkalis, welches als Carbonat, Silikat oder Borat vorhanden ist, zu umgehen, da letztere Menge dann offenbar durch Differenz gefunden werden kann.

2. **Freies kaustisches Alkali.** Man stellt zuerst eine Vorprobe an, indem man einen Tropfen alkoholischer Phenolphtaleinlösung auf eine frische Schnittfläche der Seife fallen läßt. Eine rote Färbung weist auf die Anwesenheit von freiem Natronhydrat hin; falls die Seife feucht ist, kann die rote Färbung auch durch Carbonat, Silikat oder Borat hervorgerufen sein. Ist die Seife ausgetrocknet, so bringen die genannten alkalischen Salze keine Rötung hervor. Um das freie kaustische Alkali von alkalischen Salzen zu trennen, wird ein Teil der Probe in absolutem Alkohol gelöst und filtriert. Die alkalischen Salze bleiben auf dem Filter, so daß das alkoholische Filtrat nunmehr mit Phenolphtalein geprüft werden kann.

Sachgemäß fabrizierte Seifen sollen kein freies kaustisches Alkali enthalten; insbesondere gilt dies von Toiletteseifen. Da große Sorgfalt und Erfahrung beim „Abrichten" erforderlich sind, um eine Seife, die praktisch kein freies Alkali enthalten soll, zu fabrizieren, so findet man in den meisten gewöhnlichen Handelsseifen, namentlich Haushaltungsseifen, einen Überschuß an freiem kaustischen Alkali. Ist diese Menge sehr gering, so wird die kaustische Soda beim Aussetzen an die Luft in Carbonat verwandelt, so daß in manchen Fällen kein freies kaustisches Alkali gefunden wird, insbesondere, wenn man nur die äußeren Schichten der Seife prüft.

Freies kaustisches Alkali wird quantitativ bestimmt (Hope, Chem. News **1881**, 219), indem man 10—30 g der Probe in heißem, absolutem Alkohol in einem lose verschlossenen Kolben (um Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern) auflöst. Stark wasserhaltige Seifen müssen zunächst teilweise von Wasser befreit werden, wobei man Zutritt von Luft (Kohlensäure) auszuschließen hat. Die heiße Lösung wird rasch filtriert, wobei man Sorge dafür trägt, daß sich die Seife nicht als gelatinöse Masse auf dem Filter ausscheide. Wenn die Operation mit Umsicht ausgeführt wird, so kann man eines Heißwassertrichters vollständig entraten. Das Filter wird mit absolutem Alkohol gewaschen und das Filtrat in einem enghalsigen Kolben aufgefangen. Man setzt nun Phenolphtalein zu und titriert die Lösung mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure. In manchen Fällen wird die alkoholische Seifenlösung sich gegen Phenolphtalein sauer verhalten. Die saure Reaktion mag dem Vorhandensein eines sauren Salzes (Distearat, Dipalmitat. Dioleat) infolge fehlerhafter „Abrichtung" zuzuschreiben sein oder auch dem

Umstande, daß der fertigen Seife Fettsäuren zugesetzt wurden in der Absicht, freies Alkali zu neutralisieren. Die Menge von $^1/_{10}$ Normalalkali, die erforderlich ist, um die Lösung zu neutralisieren, wird als freie Fettsäure angesehen und auf Ölsäure berechnet.

3. Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand enthält Carbonat, Silikat und Borat, mit welchen andere unlösliche Substanzen, die als Füllmittel zugesetzt waren, wie Stärke, Talk, Farbstoff usw., vermischt sein können. (Betreffs einer vollständigen Untersuchung dieses Niederschlages vgl. S. 752.) Zur Bestimmung des in den alkalischen Salzen enthaltenen Alkalis wird der Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen (vgl. e) 1 S. 753). Das Alkali im Filtrat wird durch Titrieren mit Normalsäure nach Zusatz von Methylorange ermittelt. Die Säure wird auf Na_2O umgerechnet.

c) Bestimmung von Wasser.

Die direkte Bestimmung des Wassers in einer Seife ist in der Regel eine unnötige Operation. Bei Kernseifen genügt es für alle praktischen Zwecke, die Fettsäuren auf Anhydride umzurechnen und die Menge von Alkali, die in den verschiedenen Formen gefunden wurde, hinzuzuaddieren. Das Wasser wird dann durch Differenz gefunden.

Die direkte Bestimmung von Wasser wird daher nur in Ausnahmefällen vorgenommen. Hierzu bringt man die Seife in dünnen Spänen in eine Porzellanschale, wägt mit einem Glasstabe, so daß von Zeit zu Zeit die trockene Haut, welche das Entweichen von Wasser aus den inneren Schichten verhindert, durchbrochen werden kann. Dies ist besonders erforderlich bei stark gefüllten Seifen.

Für die Bewertung einer Seifenprobe genügen meistens die unter a) bis c) angegebenen Bestimmungen. Weitergehende Untersuchungen erstrecken sich auf die Prüfung der Fettmasse und den Nachweis und die Bestimmung anderer Bestandteile der Probe.

d) Untersuchung der Fettmasse.

Falls bei der Abscheidung der Fettmasse kein Wachs usw. angewendet wurde, so kann dieselbe sofort für die weitergehende Untersuchung in Arbeit genommen werden. Die Fettmasse kann außer Fettsäuren enthalten: 1. Harzsäuren, 2. Neutralfett, 3. Unverseifbares.

1. Harzsäuren. Diese werden nach Twitchells Verfahren bestimmt, da Lewkowitsch nachgewiesen hat, daß die älteren von Barfoed und Gladding usw. vorgeschlagenen Methoden und deren Modifikationen zu unzuverlässigen Resultaten führen.

Twitchells Verfahren beruht auf der Eigenschaft der aliphatischen Säuren, bei Behandlung mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung in Ester übergeführt zu werden, während Kolophonium bei derselben Behandlung nur eine sehr geringe Veränderung erleidet, indem sich Abietinsäure aus der Lösung ausscheidet.

2—3 g des Gemisches von Fettsäuren und Harzsäuren werden in einem Kolben genau abgewogen und in der zehnfachen Menge absoluten

Alkohols (90 proz. Alkohol darf nicht benutzt werden, da sonst die Umwandlung der Fettsäuren in Äthylester nicht vollständig ist) aufgelöst. Der Kolben wird in kaltes Wasser eingesenkt und durch die Flüssigkeit ein Strom trockenen Salzsäuregases durchgeleitet. Nach etwa dreiviertel Stunden, wenn das Gas unabsorbiert durch die Lösung streicht, wird die Operation als beendet angesehen. Um möglichst vollständige Esterifizierung zu erzielen, läßt man den Kolben eine Stunde lang stehen. Während dieser Zeit steigen die Äthylester und die Harzsäuren als eine ölige Schicht an die Oberfläche. Man verdünnt alsdann den Kolbeninhalt mit 5 Vol. Wasser und erhitzt, bis die wäßrige Lösung klar geworden ist. Die Analyse kann nun entweder a) volumetrisch oder b) gravimetrisch zu Ende geführt werden.

a) Volumetrisches Verfahren. Der Inhalt des Kolbens wird in einen Scheidetrichter übergeführt und der Kolben mehrmals mit Äther nachgespült. Nachdem man gut durchgeschüttelt hat, wird die saure Lösung abgezogen und die rückständige ätherische Lösung, welche die Äthylester der Fettsäuren und die Harzsäuren enthält, mit Wasser gewaschen, bis die Salzsäure völlig entfernt ist. Man gibt nun 50 ccm Alkohol zur Lösung und titriert mit Normalkalilauge oder Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die Harzsäuren verbinden sich sofort mit dem Alkali, während die Äthylester fast unverändert bleiben. Man nimmt 346 als das Verbindungsgewicht des Harzes an: dann gibt die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalalkali mit 0,346 multipliziert die Menge des Harzes in der Probe an.

b) Gravimetrisches Verfahren. Der Kolbeninhalt wird mit etwas Petroleumäther, der unter 80° siedet, vermischt und in einen Scheidetrichter übergeführt; der Kolben wird mit Petroleumäther nachgewaschen. Die Petroleumätherschicht soll etwa 50 ccm betragen. Nach dem Durchschütteln zieht man die saure Lösung ab, wäscht die Petroleumätherlösung einmal mit Wasser, zieht das Wasser ab und gibt dann in den Scheidetrichter 50 ccm einer wäßrigen Kalilauge, die 0,5 g Kalihydrat und 5 ccm Alkohol enthält. Die Harzsäuren werden durch die verdünnte Ätzkalilösung unter Bildung von Seifen ausgezogen, während die im Petroleumäther gelösten Äthylester auf der Oberfläche schwimmen. Man zieht die Seifenlösung ab, zersetzt sie mit Salzsäure und bringt die abgeschiedenen Harzsäuren entweder in Substanz auf ein Filter, oder, was vorzuziehen ist, man extrahiert sie mit Äther und wägt nach dem Verdampfen des Äthers. Der Rückstand gibt die in der Probe enthaltenen Mengen Harz an.

Von allen bisher für die Bestimmung von Harzsäuren vorgeschlagenen Methoden liefert die Twitchellsche Methode die besten Resultate. Sie dürfen jedoch nicht als streng genau betrachtet werden: wie Lewkowitsch (Journ. Soc. Chem. Ind. **1893**, 504) in einer ausführlichen Untersuchung über das volumetrische und gravimetrische Verfahren bewiesen hat, geben dieselben nur angenäherte Resultate.

Eine Kombination der Gladdingschen Methode mit der Twitchellschen wurde von Holde (Mitt. a. d. Königl. Techn. Ver-

suchsanst. 1902, 41) vorgeschlagen. Da jedoch die hierbei anzubringenden Korrektionen zu willkürlich erscheinen, kann die Modifikation nicht empfohlen werden.

2. Neutralfett. Eine richtig angefertigte Seife wird nur selten unverseiftes Fett enthalten. Falls neutrale Fettsubstanzen der fertigen Seife absichtlich zugesetzt worden sind, wie z. B. bei den „überfetteten" Seifen (Zusatz von Olivenöl oder — bei gewissen Toiletteseifen — Wollwachs), so werden dieselben zusammen mit etwa vorhandenem Unverseifbaren erhalten werden. Dieses Neutralfett muß dann von dem Unverseifbaren getrennt werden.

Das Neutralfett plus Unverseifbares kann direkt aus der Seifenprobe erhalten werden, indem man eine gewogene Menge in Wasser oder Alkohol auflöst, mit Normalkalilauge nach Zusatz von Phenolphtalein titriert, um etwa vorhandene freie Fettsäuren zu neutralisieren, und die Seifenlösung, wie S. 680 beschrieben, extrahiert.

Der Rückstand der ätherischen Lösung besteht aus Neutralfett plus Unverseifbarem. Die Trennung der beiden Bestandteile wird bewirkt, indem man die Masse verseift und alsdann wiederum mit Äther extrahiert.

Falls Unverseifbares nicht vorhanden ist, so besteht die Hauptmenge des Ätherrückstandes aus Neutralfett; im Nichtfalle wird das Neutralfett durch Differenz gefunden oder kann auch direkt gefunden werden durch Isolierung der Fettsäuren und Umrechnung ihrer Menge auf Glyceride.

Eine Komplikation tritt ein, wenn die Seife Wollwachs enthält. Vermutet man letzteres, so muß der Ätherrückstand mit verdünntem alkoholischen Kali auf dem Wasserbade verseift werden, um so mindestens einen Teil des Wollwachses in der Form von Unverseifbarem zu erhalten.

3. Unverseifbares. Das Unverseifbare wird zusammen mit dem Neutralfett, wie beschrieben, bestimmt. Falls kein Neutralfett gefunden wurde, so ist der gesamte Ätherrückstand als Unverseifbares anzusehen. Dasselbe wird nach der S. 695 beschriebenen Methode untersucht.

Außer den S. 695 angegebenen Substanzen muß auch die Anwesenheit von Vaselin, Petroleumkohlenwasserstoffen, Naphtalin, Paraffin, Wollfettkohlenwasserstoffen usw. ins Auge gefaßt werden.

Die Untersuchung der Fettsäuren selbst (nach dem Abscheiden der Harzsäuren, des Neutralfettes und des Unverseifbaren) wird nach den im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden ausgeführt.

e) In Alkohol unlösliche Substanzen.

Die Bestimmung aller derjenigen Substanzen, die in Alkohol unlöslich sind, wird zweckgemäß mit der Ermittelung des freien kaustischen Alkalis (S. 749) verbunden, indem man das Unlösliche auf einem bei 100° getrockneten und tarierten Filter sammelt und nach dem Trocknen bei 100° wägt.

Gute Seifen geben meist einen vernachlässigenswerten Rückstand. Nur die nach dem „Alkoholverfahren" dargestellten Toiletteseifen sind ganz frei von unlöslichen Substanzen.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand kann bestehen aus:

1. Wasserlöslichen Substanzen, wie Chlorid, Sulfat, Carbonat, Silikat und Borat der Alkalimetalle.

2. Wasserunlöslichen mineralischen Substanzen, wie Farbstoffen, „Füllungs"- und „Beschwerungs"-Mitteln wie Specksteinpulver usw.

3. Organischen Substanzen, insbesondere Stärke, Dextrin, Gelatine (Carragheenschleim).

1. Wasserlösliche Substanzen. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, damit etwa vorhandene Gelatine nicht aufgelöst werde. Die Anwesenheit von Silikat wird bereits bei der Bestimmung der Fettmasse, d. h. bei der Zersetzung der Seife mittels Säure, siehe oben unter a), bemerkt worden sein. Die Kieselsäure kann, vorausgesetzt, daß keine anderen wasserunlöslichen Substanzen vorhanden sind, an dieser Stelle bestimmt werden, indem man das Filtrat mit Salzsäure ansäuert, nachdem man das Gesamtalkali mittels Titration bestimmt hat (siehe b) 3.), und in der üblichen Weise zur Trockne eindampft. Das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure kann dann auf Borsäure untersucht werden.

Falls Borsäure abwesend ist, kann Carbonat und Silikat aus dem bei der Titration gefundenen Alkali und der durch Wiegen ermittelten Kieselsäure gefunden werden. Falls auch Borsäure vorhanden ist, und die Menge derselben bestimmt werden soll, teilt man die wäßrige Lösung am besten in drei Teile. Im ersten Teile bestimmt man die Kohlensäure, in dem zweiten Teile die Kieselsäure und in dem dritten Teile das Gesamtalkali durch Titration.

Chloride und Sulfate werden am besten in aliquoten Anteilen der sauren Flüssigkeit, die man nach dem Abscheiden der Fettmasse, wie unter a) beschrieben, erhalten hat, bestimmt. Es sei wiederholt, daß in diesem Falle Salpetersäure zur Zersetzung der Seifen angewendet werden muß.

2. Der wasserunlösliche Anteil wird eingeäschert, um organische Substanzen zu verbrennen, und der Rückstand gewogen. Die Asche wird in der üblichen Weise qualitativ und quantitativ untersucht.

3. Organische Substanzen. Die mikroskopische Untersuchung des gesamten in Alkohol unlöslichen Rückstandes kann wertvolle Fingerzeige liefern. Stärke kann auf diese Weise nachgewiesen werden. Die mikroskopische Untersuchung mag durch die Jodprobe bestätigt werden. Falls die quantitative Bestimmung erforderlich ist, wird die Stärke in Glukose (Stärkezucker) übergeführt, indem man den alkoholunlöslichen Rückstand auf dem Filter mit kaltem Wasser wäscht, um die wasserlöslichen Substanzen und Dextrin zu entfernen, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure kocht, wobei man das verdampfende Wasser ersetzt. Die Flüssigkeit wird dann mit Kaliumcarbonat neutrali-

siert, filtriert und der Stärkezucker durch Titrieren mit Fehlingscher Lösung in der üblichen Weise bestimmt.

Dextrin ist gleichzeitig mit den löslichen Salzen mittels kalten Wassers entfernt worden. Das Dextrin wird bestimmt durch Ausfällen mit Alkohol. Dies geschieht am besten in einem mit einem Glasstabe gewogenen kleinen Becherglase. Die Flüssigkeit wird energisch durchgerührt, so daß alles Dextrin sich an den Seitenwänden des Becherglases absetzt. Man gießt dann die wäßrige Flüssigkeit ab, wäscht das Dextrin mit Alkohol und bestimmt durch Wägen des Becherglases nach dem Trocknen bei 100°.

Gelatine wird durch Waschen des alkoholunlöslichen Rückstandes mit heißem Wasser entfernt. Das Filtrat wird alsdann mittels Gerbsäure geprüft.

f) Andere in Seife vorkommende Substanzen.

1. Glycerin. Die geringen Mengen Glycerin, welche in harten, nach dem Kochverfahren dargestellten Seifen zurückbleiben, können mit Genauigkeit nur unter Anwendung einer großen Seifenmenge bestimmt werden. Beim Zersetzen der Seife mit Mineralsäure geht das Glycerin in die wäßrige Lösung über; diese wird nach der unter „Bestimmung von Glycerin in Seifenlaugen" (S. 758) zu beschreibenden Methode analysiert. Aus der Menge von Glycerin kann man erschließen, ob eine harte Seife nach dem kalten Verfahren dargestellt worden ist. In diesem Falle werden etwa 5 Proz. Glycerin gefunden. Das Fehlen von Glycerin in einer Schmierseife beweist, daß dieselbe aus Fettsäuren dargestellt worden ist.

Beträchtliche Mengen Glycerin werden manchen Toiletteseifen in der Piliermaschine zugesetzt. Glycerin muß, dank seiner kosmetischen Eigenschaften, als wertvoller Bestandteil einer Seife angesehen werden. Man bestimmt das Glycerin durch Lösen der Seife in Wasser, Abscheiden der Fettmasse mittels einer Mineralsäure und Abfiltrieren. Das Filtrat wird mit Baryumcarbonat neutralisiert und zur Sirupkonsistenz eingedampft; der Rückstand wird alsdann mit einem aus 3 Tln. 95 proz. Alkohols und 1 Tl. Äther bestehenden Gemische ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird filtriert, auf dem Wasserbade bis auf eine geringe Menge eingedampft und schließlich unter einem Exsikkator getrocknet. Das Glycerin wird in dem so erhaltenen Rohglycerin nach dem Acetinverfahren (S. 679) bestimmt.

Falls in einer Seife auch Zucker vorhanden sein sollte, wie z. B. in billigen Transparentseifen, muß der Zucker zunächst entfernt werden.

2. Zucker findet sich in beträchtlichen Mengen — bis zu 25 Proz. und mehr — in billigen Transparentseifen. Die Bestimmung des Rohrzuckers wird am besten dadurch ausgeführt, daß man das in a) erhaltene Filtrat oder einen aliquoten Teil desselben mit verdünnter Schwefelsäure kocht, um den Zucker zu invertieren, darauf die Lösung alkalisch macht und mit Fehlingscher Lösung erhitzt, nachdem man reichlich verdünnt hat, um eine Oxydation des Glycerins zu vermeiden. Das abge-

schiedene Kupferoxydul wird in der üblichen Weise bestimmt und auf Rohrzucker berechnet. Falls eine beträchtliche Menge von Zucker vorhanden ist, kann derselbe polarimetrisch bestimmt werden.

Kommen Glycerin und Zucker gleichzeitig vor, so wird die Trennung nach Donath und Mayrhofer (Zeitschr. f. analyt. Chemie 20, 383; 1881) dadurch ausgeführt, daß man der Lösung eine Menge gelöschten Kalkes zusetzt, die hinreicht, den Zucker zu binden, darauf eine gleiche Menge gewaschenen und geglühten Sandes zumischt, bis zur Sirupkonsistenz eindampft, den Rückstand nach dem Abkühlen pulvert und in einem verschlossenen Kolben mit 80—100 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Alkohols und Äthers extrahiert. Die Lösung soll nun nur Glycerin, frei von Zucker, enthalten. Das Glycerin wird dann wie unter 1. beschrieben bestimmt.

3. Carbolsäure. Die Bestimmung von „Carbolsäure" (Phenol und Kresole) in Carbolseifen wird mit hinreichender Genauigkeit nach dem folgenden Verfahren ausgeführt (Lewkowitsch):

Man wägt eine größere Menge der Probe (etwa 100 g) ab, löst in heißem Wasser und setzt so viel Natronlauge zu, daß die Lösung stark alkalisch wird. Man scheidet alsdann die Seife durch Zusatz von Kochsalz aus, filtriert den „Kern" ab und wäscht die Seife mit Kochsalzlösung. Die Lösung, welche nun das Phenol und die Kresole als Natriumsalze enthält, wird eingedampft und etwa gelöste Seife durch erneuten Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Man filtriert wiederum, dampft auf eine geringe Menge ein, bringt die Lösung in einen graduierten Stöpselzylinder von 50—100 ccm Inhalt, setzt so viel Salz zu, daß etwas ungelöst bleibt, und säuert mit Schwefelsäure an. Man liest das Volumen der abgeschiedenen Phenole ab und setzt die Anzahl Kubikzentimeter als ebensoviel Gramme in die Rechnung ein.

Ist größere Genauigkeit erforderlich, so bringt man die abgeschiedenen Phenole in ätherische Lösung, dampft den Äther ab und bestimmt die Menge des Phenols und der Kresole nach den S. 434 ff. beschriebenen Methoden.

Die Metallseifen

sind entweder Salze der Fettsäuren oder der Harzsäuren oder ein Gemisch beider, wie z. B. die S. 718 beschriebenen Sikkative. Zu dieser Klasse von Seifen gehören auch die Bleipflaster (hauptsächlich Bleioleat), Aluminiumoleat, das zum Verdicken von Schmierölen verwendet wird, Kalkseifen, die zur Herstellung „konsistenter Fette" dienen, Magnesiumoleat, dessen petrolätherische Lösung in der „chemischen Wäsche" von Seidenstoffen zur Verhütung elektrischer Funken dient, und endlich die Zink-, Eisen-, Chrom- und Kupferseifen, die als Rostschutzmittel bei den Anstrichfarben Verwendung finden.

Behufs analytischer Untersuchung werden die Metallseifen mittels einer geeigneten Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure)

zersetzt, wodurch man die Fettsäuren (und Harzsäuren) als eine ölige Schicht, oder, falls man die Salze unter Äther zersetzt (was in vielen Fällen das geeignetste Verfahren ist), in ätherischer Lösung erhält. Das Metall geht in die saure Lösung über; die abgeschiedenen Fettsäuren (und Harzsäuren) werden, wie bereits oben beschrieben, untersucht.

M. Glycerin.

Die im Handel erhältlichen Glyceride teilt man ein in: 1. Rohglycerin, 2. destilliertes Glycerin, Dynamitglycerin, 3. chemisch reines Glycerin.

I. Rohglycerin.

Je nach der Herkunft werden im Handel 3 Sorten von Rohglycerin unterschieden, a) Saponifikationsrohglycerin, b) Destillationsrohglycerin, c) Seifenlaugenrohglycerin, Laugenrohglycerin, Seifenrohglycerin.

a) Saponifikationsrohglycerin.

Dieses Glycerin entstammt dem Autoklavenverfahren (siehe S. 729). Es wird bis auf das spez. Gewicht 1,240—1,242 eingedampft und wird als „28°-Bé-Saponifikationsrohglycerin" oder „Kerzenrohglycerin" verkauft. Es hat einen rein süßen Geschmack und variiert in der Farbe von hellgelb bis dunkelbraun. Mit Bleiessig gibt es nur einen schwachen Niederschlag; mit Salzsäure soll es kaum eine Trübung geben. Die Bewertung dieses Glycerins umfaßt die Bestimmung der Asche, welche 0,3—0,5 Proz. nicht überschreiten soll, die Bestimmung des reinen Glycerins und der organischen Verunreinigungen.

Das Reinglycerin wird am besten nach der Acetinmethode bestimmt (s. S. 679). Von den Oxydationsmethoden ist nur die (Hehnersche Modifikation der) Bichromatmethode zu empfehlen. Wie Lewkowitsch (Analyst **1903**, 104) gezeigt hat, wird jedoch nach letzterer Methode, und zwar namentlich bei unreinem Glycerin, der Prozentgehalt zumeist zu hoch gefunden.

Da jedoch die Bichromatmethode noch vielfach in der Handelsanalyse angewendet wird, sei sie hier beschrieben. Die folgenden Normallösungen sind erforderlich. 1. Eine Lösung von Kaliumbichromat, 74,86 g $Cr_2O_7K_2$ pro Liter enthaltend[1]). Der wirkliche Oxydationswert der Lösung muß durch Titrieren mit einer bekannten Lösung von Ferrosulfat oder reinem Ferroammoniumsulfat oder reinem Eisendraht bestimmt werden. 2. Lösung von Ferroammoniumsulfat, etwa 240 g pro Liter enthaltend. 3. Eine Bichromatlösung, die durch Verdünnen von

---

[1]) Hehner empfiehlt, 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure zuzusetzen, ehe man auf 1000 ccm auffüllt. Ich halte es jedoch für besser, die nicht angesäuerte Bichromatlösung vorrätig zu halten und die Schwefelsäure erst bei Ausführung des Versuches zuzusetzen.

100 ccm der Lösung 1. auf ein Liter hergestellt ist. Die Lösung 2. wird genau auf die starke Bichromatlösung eingestellt, von welcher 1 ccm 0,01 g Glycerin entspricht. Etwa 1,5 g Rohglycerin werden in einem 100-ccm-Kolben genau abgewogen, mit etwas Wasser verdünnt, Silberoxyd zugesetzt (oder etwas Kupfersulfat und Kalilauge) und nach kurzem Stehen mit einigen Tropfen Bleiacetat versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Man filtriert, bringt 25 ccm dieser Lösung in ein mittels Bichromatlösung und konzentrierter Schwefelsäure gereinigtes Becherglas und setzt 40 ccm der konzentrierten Kaliumbichromatlösung zu. Da die Bichromatlösung notwendigerweise eine konzentrierte ist, so muß nicht nur das Abmessen mit größter Sorgfalt ausgeführt werden, sondern auch die Temperatur der Lösung muß genau beobachtet werden. Hehner gibt an, daß die konzentrierte Bichromatlösung sich um 0,05 Proz. per Grad ausdehnt. Ich vermeide Korrektionen, indem ich die Lösungen bei der Normaltemperatur in einem großen Wasserbade halte, bis die Titration beendet ist.

Man setzt nun 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und hält es zwei Stunden lang im siedenden Wasser. Der Überschuß des Bichromates wird dann mit einem Überschuß von Ferroammoniumsulfatlösung reduziert und der Überschuß des letzteren schließlich mit verdünnter Bichromatlösung zurücktitriert, wobei Kaliumferricyanid als Indikator dient.

Der Prozentgehalt der Handelsmuster schwankt in der Regel zwischen 85—90 Proz. Organische Verunreinigungen werden quantitativ bestimmt, indem man einige Gramm in einer Platinschale im Trockenofen langsam auf 160° erhitzt. Schnelles Erhitzen führt zur Bildung von Polyglycerinen, die den Rückstand zu hoch erscheinen lassen. Man verfährt am besten in der Weise, daß man von Zeit zu Zeit das Glycerin in der Platinschale mit einigen Tropfen Wassers befeuchtet, so daß sich das Glycerin mit den Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Man trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Die nun gefundene Menge besteht aus der Summe der Asche und organischen Verunreinigungen. Durch Verglühen findet man die Asche und zieht deren Gewicht von dem gefundenen Gesamtgehalte ab.

Die nach dem Fermentverfahren erhaltenen Rohglycerine geben sich im Handel auch als „Saponifikationsrohglycerine“ aus, enthalten jedoch beträchtlich höhere Mengen von Asche und organischen Verunreinigungen (vgl. Lewkowitsch, Chem. Technology 1909, III, 332).

b) Destillationsrohglycerin.

Dieses Rohglycerin wird aus den sauren Wassern erhalten, die beim Säureverseifungsverfahren erhalten werden. Es wird ebenfalls auf das spezifische Gewicht 1,240—1.242 eingedampft, hat gewöhnlich eine hellgelbe Farbe und einen scharfen, adstringierenden Geschmack und riecht beim Verreiben auf der Handfläche unangenehm. Es enthält in der Regel 84—86 Proz. Reinglycerin. Der Aschengehalt liegt gewöhn-

lich zwischen 2—3,5 Proz. Der Prozentgehalt an Glycerin wird sicherer nach dem Acetinverfahren als nach dem Oxydationsverfahren bestimmt. Mit Bleiessig gibt dieses Rohglycerin einen starken Niederschlag; auf Zusatz von Salzsäure tritt meist eine starke Trübung ein (Fett säuren).

Eine Abart dieses Rohglycerins ist das im Twitchell - Verfahren erhaltene Rohglycerin.

c) Seifenlaugenrohglycerin, Laugenrohglycerin, Seifenrohglycerin.

Dieses Glycerin wird aus den Unterlaugen der Seifenfabriken gewonnen. Das spezifische Gewicht der Handelsmuster soll nicht unter 1,3 liegen, der Gehalt an Reinglycerin soll im Minimum 80 Proz. betragen; der Gehalt an Salzen soll das Maximum von $10\frac{1}{2}$ Proz. nicht überschreiten.

Der Prozentgehalt an Reinglycerin wird auch hier sicherer nach der Acetinmethode als nach der Bichromatmethode (S. 756) ermittelt.

Zur Bestimmung der Asche werden 3—5 g in einer Platinschale über einem kleinen Brenner langsam verraucht. Die Schale wird erst dann etwas stärker erhitzt, wenn das meiste Glycerin verjagt ist und ein voluminöser kohliger Rückstand in der Schale verbleibt. Man verkohlt alle organische Substanz, wobei sich jedoch kein Kochsalz verflüchtigen darf. Die verkohlte Masse wird mit Wasser erschöpft und das Filtrat in der Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, der weiß sein muß, wird erhitzt (nicht über 400°, um Verflüchtigung von Natriumchlorid zu vermeiden) und gewogen. Die Kohle wird verbrannt und die hinterbleibende Asche ebenfalls gewogen; dies ist besonders dann notwendig, wenn die Probe Kalk enthält.

Rohglycerine, welche Sulfate und Thiosulfate enthalten, sind für den Raffineur fast wertlos, daher ist der qualitative Nachweis dieser Substanzen von Wichtigkeit.

II. Destillationsglycerine, Dynamitglycerine (vgl. S. 111).

Diese Glycerine werden aus den oben beschriebenen Rohglycerinen durch Destillation erhalten.

Die destillierten Glycerine variieren in der Farbe von gelb bis nahezu weiß. Der Reinglyceringehalt schwankt je nach dem spez. Gewichte, das meist zwischen 1,220—1,260 liegt. Der Gehalt an Reinglycerin kann annähernd mittels des spezifischen Gewichts gefunden werden (vgl. Tab. S. 761). Da jedoch diese Glycerine geringe Mengen von Asche enthalten, so muß bei genauen Bestimmungen das Reinglycerin nach der Acetin- oder Bichromatmethode oder nach der Permanganatmethode (s. S. 763) bestimmt werden. Auch hier führen die Oxydationsmethoden leicht zu zu hohen Resultaten. Als Dynamit-

glycerin wird im Handel diejenige Qualität des destillierten Glycerins bezeichnet, die ein spezifisches Gewicht von 1,261 und darüber hat. Die Farbe variiert zwischen tiefgelb bis hellstrohgelb. Die Qualitätsprüfung des Dynamitglycerins unterliegt besonderen Vereinbarungen zwischen Verkäufer und Käufer. Aus einer großen Zahl von Kaufsspezifikationen stelle ich folgende zusammen:

a) Spezifisches Gewicht. Dieses darf nicht weniger als 1,261 bei 15,5° betragen.

b) Kalk, Magnesium und Tonerde müssen abwesend sein.

c) Chloride dürfen nur in Spuren vorhanden sein. 1 ccm Glycerin, mit 2 ccm Wasser verdünnt, darf auf Zusatz von Silbernitrat keine stark milchige Trübung geben.

d) Arsen. Nur Spuren sind zulässig. Da die Gutzeitsche Methode (S. 765) zu scharf ist, wird folgende Methode angewandt: Das zu untersuchende Glycerin wird mit einer sehr geringen Menge von Ammoniak gerade alkalisch gemacht und nun Silbernitrat zugesetzt. Eine milchige Trübung darf nicht bemerkbar sein. Man muß sich vor einem Überschuß an Ammoniak hüten, da arsenigsaures Silber in Ammoniak löslich ist.

e) Organische Fremdstoffe. 1 ccm der Probe wird mit 2 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen einer 10 proz. Silbernitratlösung versetzt. Innerhalb 10 Minuten darf sich die Lösung weder schwärzen noch bräunen.

f) Gesamtrückstand. Dieser wird, wie oben beschrieben (S. 751), bestimmt (Polyglycerine).

g) Freie Säuren. Das Glycerin darf blaues Lackmuspapier nicht röten. Flüchtige Fettsäuren werden am schnellsten an dem Fruchtäthergeruch erkannt, der sich beim Erhitzen der Probe mit Alkohol und reiner konzentrierter Schwefelsäure bemerkbar macht. 1 ccm mit 2 ccm Wasser verdünnt darf auf Zusatz von starker Salzsäure keine Trübung geben.

h) Nitrierungs- und Scheidungsprobe (Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 19, 1423; 1895 s. a. S. 113). Ein Handelsmuster kann sich in den vorangehenden Proben vollkommen stichhaltig erweisen und trotzdem für die Fabrikation von Nitroglycerin untauglich sein. Die Brauchbarkeit muß daher durch die folgende Methode, die dem Verfahren im großen nachgebildet ist, besonders konstatiert werden. 375 g eines Salpetersäure-Schwefelsäuregemisches (bereitet durch Mischen eines Gewichtsteiles rauchender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 mit zwei Gewichtsteilen reiner konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,845), das man zuvor in einem verschlossenen Gefäße erkalten läßt, werden in einem Becherglase von etwa 500 ccm Inhalt abgewogen; ein Thermometer, welches während der Nitrierung als Rührer dient, wird hineingestellt und das Becherglas in ein geräumiges, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß gebracht. In letzterem zirkuliert durch einen starken Gummischlauch, der sorgfältig an die Wandung des Kühlgefäßes gelegt wird, ein Strom kalten Wassers, so daß das Kühlwasser über den Rand des Gefäßes hinwegläuft. Es ist dringend darauf zu achten, daß der Gummischlauch

sicher am Leitungshahn befestigt ist, wenn die Nitrierung in der Nähe des letzteren ausgeführt wird, da es leicht vorkommen kann, daß infolge eines plötzlichen Druckwechsels im Wasserleitungsrohre der Gummischlauch abgeschleudert wird. Spritzt dann etwas Wasser in das Nitriergefäß, dann kann die Temperatur leicht bis zum Explosionspunkte steigen. Es ist daher auch am sichersten, ein dünnwandiges Becherglas zu benutzen, das man im Momente der Gefahr mit dem Thermometer rasch durchstoßen kann.

Wenn die Temperatur des Säuregemisches auf etwa 12—15° C gefallen ist, läßt man 50 g des zu untersuchenden Dynamitglycerins, das man zuvor in einem mit Ausguß versehenen Becherglase abgewogen hat, tropfenweise in die Säure fallen unter fortwährendem Umrühren mit dem Thermometer, dessen Stand nach Zusatz jedes einzelnen Tropfens beobachtet wird. Da diese Operation nicht ungefährlich ist, ist es für den Ungeübten vielleicht am besten, sich die Einzelheiten zeigen zu lassen. Ist dies nicht möglich, dann verfährt man langsam, genau wie beschrieben, d. h. man rühre fortwährend um, damit auch nicht eine lokale Erwärmung eintrete, und setze nie einen weiteren Tropfen Glycerin zu, ehe nicht die Temperatur unter 25° C gefallen ist. Die Temperatur von 30° C darf nie überschritten werden. (Wer Übung hat, wird natürlich viel schneller operieren.)

Ist alles Glycerin in die Säure eingetragen, so wird noch weiter gerührt, bis die Temperatur auf 15° C gefallen ist, und alsdann das Gemisch von Nitroglycerin und Säuren in einen vollkommen trockenen Scheidetrichter übergeführt. Man geht am sichersten so vor, daß man den Scheidetrichter vorher mit konzentrierter Schwefelsäure ausspült.

Wenn das Glycerin gut war, so scheidet sich das Nitroglycerin rasch über dem Säuregemisch als eine ölige, etwas trübe Schicht aus. Je schneller die Scheidung in zwei durch eine scharfe Grenzlinie markierte Schichten stattfindet, um so besser ist das Glycerin. Wenn Schleier oder Flocken im Nitroglycerin schweben, oder wenn die Scheidung nicht innerhalb 5 bis 10 Minuten erfolgt, oder gar wenn die Scheidungslinie undeutlich ist infolge einer wolkigen Zwischenschicht, dann ist das Glycerin für die Zwecke der Dynamitfabrikation unbrauchbar.

Wenn ein sehr schlechtes Glycerin vorliegt, dann kann man überhaupt keine Scheidungsgrenze erkennen, und das Nitroglycerin erscheint wie von einem Zellengewebe durchsetzt, das erst nach vielen Stunden niederfällt. Ein solches Muster ist natürlich zu verwerfen.

Infolge der mit der Ausführung dieser Probe verbundenen Gefahr haben die Handelschemiker allmählich auf Herabsetzung der in Arbeit zu nehmenden Menge gedrängt und manche Analytiker nehmen nur 15 g für die Einwage. Diese Menge sollte jedoch als die niedrigst zulässige angesehen werden, da die durch die Nitrierprobe gelieferten Angaben völlig unzuverlässig werden, wenn man nur 10 g Glycerin in Arbeit nimmt.

III. Chemisch reines Glycerin.

Dieses Glycerin stellt die reinste Handelssorte dar und soll, abgesehen von einem etwaigen Wassergehalt, die chemisch reine Substanz $C_3H_8O_3$ repräsentieren. Im Handel unterscheidet man

chemisch reines Glycerin vom spez. Gew. 1,24
- - - - - - 1,25
- - - - - - 1,26

Der Prozentgehalt wird am raschesten durch Bestimmung des spez. Gew. ermittelt, wobei man sich der folgenden Tabelle bedient:

Spezifische Gewichte wässeriger Lösungen chemisch reinen Glycerins.

Glycerin Proz.	Lenz: Spez. Gew. bei 12—14° C, Wasser bei 12° C = 1	Strohmer: Spez. Gew. bei 17,5° C, Wasser bei 17,5° C = 1	Gerlach: Spez. Gew. bei 15° C, Wasser bei 15° C = 1	Gerlach: Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1	Nicol: Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1
100	1,2691	1,262	1,2653	1,2620	1,26348
99	1,2664	1,259	1,2628	1,2594	1,26091
98	1,2637	1,257	1,2602	1,2568	1,25832
97	1,2610	1,254	1,2577	1,2542	1,25572
96	1,2584	1,252	1,2552	1,2516	1,25312
95	1,2557	1,249	1,2526	1,2490	1,25052
94	1,2531	1,246	1,2501	1,2464	1,24790
93	1,2504	1,244	1,2476	1,2438	1,24526
92	1,2478	1,241	1,2451	1,2412	1,24259
91	1,2451	1,239	1,2425	1,2386	1,23990
90	1,2425	1,236	1,2400	1,2360	1,23720
89	1,2398	1,233	1,2373	1,2333	1,23449
88	1,2372	1,231	1,2346	1,2306	1,23178
87	1,2345	1,228	1,2319	1,2279	1,22907
86	1,2318	1,226	1,2292	1,2252	1,22636
85	1,2292	1,223	1,2265	1,2225	1,22365
84	1,2265	1,220	1,2238	1,2198	1,22094
83	1,2238	1,218	1,2211	1,2171	1,21823
82	1,2212	1,215	1,2184	1,2144	1,21552
81	1,2185	1,213	1,2157	1,2117	1,21281
80	1,2159	1,210	1,2130	1,2090	1,21010
79	1,2122	1,207	1,2102	1,2063	1,20739
78	1,2106	1,204	1,2074	1,2036	1,20468
77	1,2079	1,202	1,2046	1,2009	1,20197
76	1,2042	1,199	1,2018	1,1982	1,19925
75	1,2016	1,196	1,1990	1,1955	1,19653
74	1,1999	1,193	1,1962	1,1928	1,19381
73	1,1973	1,190	1,1934	1,1901	1,19109
72	1,1945	1,188	1,1906	1,1874	1,18837
71	1,1918	1,185	1,1878	1,1847	1,18565
70	1,1889	1,182	1,1850	1,1820	1,18293

Glycerin	Lenz	Strohmer	Gerlach		Nicol
Proz.	Spez. Gew. bei 12—14° C, Wasser bei 12° C = 1	Spez. Gew. bei 17,5° C, Wasser bei 17,5° C = 1	Spez. Gew. bei 15° C, Wasser bei 15° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1
69	1,1858	1,179	—	—	1,18020
68	1.1826	1,176	—	—	1,17747
67	1,1795	1,173	—	—	1,17474
66	1,1764	1,170	—	—	1,17201
65	1,1733	1,167	1,1711	1,1685	1,16928
64	1,1702	1,163	—	—	1,16654
63	1,1671	1,160	—	—	1,16380
62	1,1640	1,157	—	—	1,16107
61	1,1610	1,154	—	—	1,15834
60	1,1582	1,151	1,1570	1,1550	1,15561
59	1,1556	1,149	—	—	1,15288
58	1,1530	1,146	—	—	1,15015
57	1,1505	1,144	—	—	1,14742
56	1,1480	1,142	—	—	1,14469
55	1,1455	1,140	1.1430	1.1415	1,14196
54	1,1430	1,137	—	—	1,13923
53	1,1403	1,135	—	—	1,13650
52	1,1375	1,133	—	—	1,13377
51	1,1348	1,130	—	—	1,13104
50	1,1320	1,128	1,1290	1,1280	1,12831
45	1,1183	—	1,1155	1,1145	1,11469
40	1,1045	—	1,1020	1,1010	1,10118
35	1,0907	—	1,0885	1,0875	1,08786
30	1,0771	—	1,0750	1,0740	1,07469
25	1,0635	—	1,0620	1,0610	0,06166
20	1,0498	—	1,0490	1,0480	1,04884
15	1,0374	—	—	—	1,03622
10	1,0245	—	1,0245	1,0235	1,02391
5	1,0123	—	—	—	1,01184
0	1,000	—	1,0000	1,0000	1,00000

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes konzentriertester Glycerine ist darauf zu achten, daß das Glycerin frei von Luftblasen ist. Um diese zu vermeiden, erwärmt man das Glycerin am besten in einer verkorkten Flasche, bis alle Luftblasen nach oben gestiegen sind. Es wird alsdann in der Flasche bis auf die Normaltemperatur abkühlen gelassen und vorsichtig in ein Pyknometer eingefüllt, indem man die Flüssigkeit an der Wandung herablaufen läßt.

Auch der Brechungsexponent kann zur Gehaltsbestimmung herangezogen werden. Hierzu genügen schon einige Tropfen. Die folgende Tabelle gibt die von Lenz ermittelten Werte an (s. S. 763).

Da genaue Bestimmungen die Innehaltung der angegebenen Normaltemperatur voraussetzen, schlägt Lenz vor, direkt hintereinander die Refraktion der betreffenden Glycerinlösung und diejenige von reinem Wasser derselben Temperatur zu beobachten. Man macht sich so von dem Einfluß der Temperatur und zugleich auch von kleinen Schwan-

Tabelle über das spezifische Gewicht und den Brechungsindex wäßriger Glycerinlösungen.

Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12—14° C	Brechungsindex bei 12,5—12,8° C	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12—14° C	Brechungsindex bei 12,5—12,8° C	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12—14° C	Brechungsindex bei 12,5—12,8° C	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew bei 12—14° C	Brechungsindex bei 12,5—12,8° C
100	1,2691	1,4758	74	1,1999	1,4380	49	1,1293	1,3993	24	1,0608	1.3639
99	1,2664	1,4744	73	1,1973	1,4366	48	1,1265	1,3979	23	1,0580	1,3626
98	1,2637	1,4729	72	1,1945	1.4352	47	1,1238	1,3964	22	1,0553	1,3612
97	1,2610	1,4715	71	0,1918	1,4337	46	1,1210	1,3950	21	1,0525	1,3599
96	1,2584	1,4700	70	1,1889	1.4321	45	1,1183	1,3935	20	1,0498	1.3585
95	1,2557	1,4686	69	1.1858	1,4304	44	1,1155	1,3921	19	1,0471	1,3572
94	1.2531	1,4671	68	1,1826	1,4286	43	1,1127	1,3906	18	1,0446	1,3559
93	1,2504	1,4657	67	1,1795	1.4267	42	1,1100	1,3890	17	1,0422	1,3546
92	1,2478	1,4642	66	1,1764	1,4249	41	1,1072	1,3875	16	1,0398	1,3533
91	1,2451	1,4628	65	1.1733	1,4231	40	1,1045	1,3860	15	1,0374	1.3520
90	1,2425	1,4613	64	1.1702	1.4213	39	1,1017	1,3844	14	1,0349	1,3507
89	1,2398	1,4598	63	1,1671	1,4195	38	1,0989	1,3829	13	1,0332	1,3494
88	1,2372	1,4584	62	1,1640	1,4176	37	1,0962	1,3813	12	1,0297	1.3480
87	1,2345	1,4569	61	1,1610	1,4158	36	1,0934	1,3789	11	1,0271	1.3467
86	1,2318	1,4555	60	1,1582	1.4140	35	1,0907	1,3785	10	1,0245	1,3454
85	1,2292	1,4540	59	1,1556	1,4126	34	1,0880	1,3772	9	1,0221	1.3442
84	1,2265	1,4525	58	1,1530	1,4114	33	1,0852	1,3758	8	1,0196	1,3430
83	1.2238	1,4511	57	1,1505	1,4102	32	1.0825	1,3745	7	1,0172	1,3417
82	1,2212	1,4496	56	1,1480	1,4091	31	1,0798	1,3732	6	1,0147	1,3405
81	1,2185	1,4482	55	1,1455	1,4079	30	1,0771	1,3719	5	1,0123	1.3392
80	1,2159	1.4467	54	1,1430	1.4065	29	1,0744	1,3706	4	1,0098	1.3380
79	1,2122	1,4453	53	1,1403	1,4051	28	1,0716	1,3692	3	1,0074	1,3367
78	1,2106	1,4438	52	1,1375	1,4036	27	1.0689	1,3679	2	1,0049	1,3355
77	1,2079	1,4424	51	1.1348	1,4022	26	1,0663	1,3666	1	1,0025	1,3342
76	1,2046	1,4409	50	1.1320	1,4007	25	1,0635	1,3652	0	1.0000	0,3330
75	1,2016	1,4395									

kungen in der Justierung des Index unabhängig. Die Differenzen finden sich mit den ihnen entsprechenden Prozentgehalten der Glycerinlösungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt (s. S. 764).

Für die Bestimmung des Brechungskoeffizienten verdünnter Glycerinlösungen kann auch das Eintauch-Refraktometer benützt werden; es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß das Instrument nur für Lösungen, die weniger als 28 g Glycerin in 100 ccm Lösung enthalten, benutzt werden kann.

Wenn verdünnte Lösungen chemisch reinen Glycerins vorliegen, dann ist es am sichersten, die Oxydationsmethoden mittels Bichromats oder Permanganats anzuwenden. Letztere wird in der von Benedikt und Zsigmondy (Chem.-Ztg. 9, 975; 1885) angegebenen Modifikation der Wanklyn und Foxschen Methode ausgeführt. Diese beruht auf der vollständigen Oxydation des Glycerins in kalter, stark alkalischer Lösung zu Oxalsäure gemäß der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 3O_2 = C_2H_2O_3 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wäßriger Glycerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.

D_n Glycerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glycerin	D_n Glycerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glycerin	D_n Glycerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glycerin	D_n Glycerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glycerin
0,1424	100	0,1046	74	0,0645	48	0,0288	22
0,1410	99	0,1032	73	0,0630	47	0,0275	21
0,1395	98	0.1018	72	0.0616	46	0,0261	20
0,1381	97	0,1003	71	0,0601	45	0.0238	19
0,1366	96	0.0987	70	0,0587	44	0,0225	18
0,1352	95	0.0970	69	0.0572	43	0,0212	17
0,1337	94	0,0952	68	0.0556	42	0,0199	16
0,1323	93	0,0933	67	0.0541	41	0.0186	15
0,1308	92	0,0915	66	0.0526	40	0,0173	14
0,1294	91	0,0897	65	0.0510	39	0.0160	13
0,1279	90	0,0889	64	0.0495	38	0.0146	12
0.1264	89	0,0861	63	0,0479	37	0.0133	11
0.1250	88	0.0842	62	0.0464	36	0.0120	10
0.1235	87	0.0824	61	0.0451	35	0.0108	9
0.1221	86	0.0806	60	0.0438	34	0.0096	8
0,1206	85	0,0792	59	0.0424	33	0,0083	7
0.1191	84	0.0780	58	0,0411	32	0.0071	6
0.1177	83	0,0768	57	0.0398	31	0,0058	5
0.1162	82	0,0757	56	0.0358	30	0.0046	4
0.1148	81	0,0745	55	0,0372	29	0,0033	3
0,1133	80	0,0731	54	0.0385	28	0.0021	2
0.1119	79	0,0717	53	0.0345	27	0.0008	1
0.1104	78	0,0702	52	0.0332	26	0,0000	0
0.1090	77	0,0688	51	0,0318	25		
0.1075	76	0,0663	50	0.0315	24		
0.1061	75	0.0659	49	0.0302	23		

0,2 bis 0,3 g hochkonzentriertes Glycerin oder eine dieser Menge entsprechende Quantität verdünnten Glycerins (annähernd aus dem spez. Gew. berechnet) werden in einen geräumigen Kolben gebracht, auf etwa 250 ccm mit Wasser verdünnt und mit 10 g festen Kalihydrat versetzt, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur eine 5proz. Lösung von Kaliumpermanganat so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch feingepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei sich Manganperoxydhydrat ausscheidet und die Flüssigkeit rot wird. Man setzt tropfenweise eine Lösung von schwefliger Säure oder Natriumsulfit zu, bis die Flüssigkeit sich gerade entfärbt. Man filtriert durch ein glattes Filter von solcher Größe, daß es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnimmt, und wäscht sorgfältig mit heißem Wasser aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganperoxydhydrat getrübt; diese Trübung verschwindet aber bei dem folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die nun in Freiheit gesetzte schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt

zum Sieden und fällt mit 10 ccm einer 10 proz. Lösung von Calciumchlorid. Der Niederschlag von oxalsaurem Kalk wird auf die übliche Weise weiter behandelt und die Oxalsäure nach obiger Gleichung auf Glycerin umgerechnet.

Der Gehalt an Asche plus Polyglycerinen darf höchstens 0,03 Proz. betragen; der Aschengehalt selbst soll 0,01 Proz. nicht übersteigen.

Akrolein (wie auch andere reduzierende Substanzen) wird am besten dadurch nachgewiesen, daß man einige Tropfen Silbernitratlösung zur verdünnten Lösung des Glycerins zufügt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Noch empfindlicher wird die Probe bei Anwendung einer ammoniakalischen Silberlösung.

Flüchtige Fettsäuren werden beim Erhitzen des Glycerins mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure durch den bei deren Gegenwart auftretenden Ananasgeruch der Äthylester der Fettsäuren erkannt.

Zucker wird polarimetrisch nachgewiesen.

Arsen soll vollständig fehlen. Eine rasche und äußerst empfindliche Probe für den Nachweis von Arsen ist die Gutzeitsche. Man bringt 2 ccm des Glycerins in ein hohes Reagenzglas und setzt arsenfreies Zink und einige Kubikzentimeter reinster verdünnter Schwefelsäure zu. Man bedeckt das Reagenzglas mit einer dicht schließenden Kappe von Filtrierpapier, zwei bis drei Lagen dick, deren innerste Lage zuvor mit Hilfe eines Glasstabes mit einer 50 proz. Lösung von Silbernitrat angefeuchtet worden ist. Falls Arsen vorhanden ist, entwickelt sich Arsenwasserstoff. Nach 10 Minuten langem Stehen nimmt man die Papierkappe ab. Auf der innersten Papierlage darf kein tiefgelber Fleck bemerkbar sein. Nur eine ganz schwache gelbe Färbung mag erlaubt sein. Diese Probe ist so außerordentlich empfindlich, daß es durchaus unerläßlich ist, einen blinden Versuch unter Verwendung derselben Reagenzien zu machen. Die Silbernitratprobe ist fast zu empfindlich (obwohl Handelsglycerine angetroffen werden, die nach 10 Minuten keine Färbung geben) und ist deshalb durch weniger empfindliche Proben ersetzt worden. Ein Glycerin mag als praktisch frei von Arsen angesehen werden, wenn man in der Gutzeitschen Probe die Silbernitratlösung durch eine konzentrierte Lösung von Quecksilberchlorid ersetzt und nach 10 Minuten keine gelbe Färbung erhält. Falls man Quecksilberchlorid benutzt, kann man auch Salzsäure statt Schwefelsäure anwenden. Beim Prüfen mit Silbernitrat vermeide man Salzsäure, da leicht Salzsäuregas abgegeben wird, wenn etwa die Flüssigkeit zu heiß wird. Natürlich kann auch die Marshsche Probe benutzt werden (vgl. „Detection and Determination of Arsenic". Abdruck aus Journ. Soc. Chem. Ind., Eyre and Spottiswoode, London 1901; ferner Bd. I. S. 446).

Die Untersuchung der Harze, Balsame und Gummiharze.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg,

Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich,
Privatdozent für Pharmakochemie an der Kgl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Unter Balsamen, Harzen und Gummiharzen verstehen wir verschieden zusammengesetzte Gemische, welche als Sekrete meist nicht einheimischer Pflanzen teils technische, teils medizinische Verwendung finden; sie werden gewöhnlich auf so irrationelle, ja sogar oft rohe Art und Weise gewonnen, daß das, was wir als Balsame, Harze oder Gummiharze in unsere Hände bekommen, völlig umgestaltete, jedenfalls gänzlich andere Produkte sind, als wie sie im Stammbaum selbst vorhanden sind. Da, wie schon gesagt, die meisten der Harzlieferanten nicht einheimisch sind, so ist es nur bei wenigen Harzkörpern bisher gelungen, authentische Proben vom Stammbaum selbst zu erlangen. Es liegt ja klar auf der Hand, daß bei dem weiten Weg, den die Harzkörper zu machen haben, bei den vielen Händen, durch welche sie gehen, bei ihrer gänzlich veränderten, inkonstanten Zusammensetzung gerade die Untersuchung authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben von hohem Wert, ja für die Beurteilung und für die Wertbestimmung von grundlegender Bedeutung sein muß. Die aus authentisch echten Harzkörpern erhaltenen Analysenresultate haben — z. B. beim Perubalsam — zu einem gewissen Abschluß geführt, haben aber auch andererseits gezeigt, daß die Handelsprodukte nur in den wenigsten Fällen den echten Harzkörpern entsprechen, und daß man nicht erwarten oder fordern soll, daß die Handelsprodukte den Normalprodukten entsprechen müßten. Derartige Forderungen wären mit einer Boykottierung fast aller Handelssorten gleichbedeutend. Wenn wir somit den Handelsprodukten a priori gewisse Schwankungen zubilligen müssen, wenn wir nicht wie bei Fetten und Ölen gut übereinstimmende Zahlen erwarten dürfen, so müssen wir doch — leider — konstatieren, daß die bisher erhaltenen Analysenresultate der Harzkörper nicht allein schwanken, sondern im allgemeinen sogar oft direkt widersprechende sind. Es ist aus diesen Gründen also nicht möglich, wenigstens jetzt noch nicht oder doch noch nicht in allen Fällen, an

dieser Stelle durchaus sichere Methoden und durchaus zuverlässige und gerechte Grenzwerte und Anforderungen aufzustellen; die Zukunft und weitere gründliche Prüfungen ganz reiner Produkte werden uns aber gewiß zu dem Ziele führen, welches die Analyse der Fette und Öle schon zum Teil erreicht hat. So wenig im chemischen Sinn die Fette und Öle als wohlcharakterisierte Körper und die Harze als veränderliche Gemische meist amorpher, teils noch unbekannter Körper gemein haben, so sehr ist man bestrebt gewesen, die Untersuchungsmethoden der ersteren auf letztere zu übertragen. Im allgemeinen darf man nach K. Dieterich wohl folgende Punkte für die schlechte Übereinstimmung der Werte — von den qualitativen Proben abgesehen — verantwortlich machen:

1. Das Fehlen einheitlicher, rationeller Methoden unter Festlegung allgemein gültiger Ausführungsvorschriften.
2. Die geringe Individualisierung der Methoden ohne Berücksichtigung der neueren Harzchemie.
3. Die Verwendung von Extrakten an Stelle der unveränderten Naturdroge.
4. Das Fehlen von Untersuchungen über authentisch reine, direkt vom Stammbaum entnommene Harzprodukte als Grundlage für die Wertbestimmung. (Bisher sind nur wenige derartiger authentisch echter Harzkörper — Perubalsam, Styrax und einige andere — untersucht worden.)

Man darf zur Verbesserung der Harzanalyse folgende Punkte als Leitsätze aufstellen:

1. Die Verwendung der Naturdroge zur Analyse.
2. Die Feststellung einheitlicher Vorschriften zur Ausführung rationeller Methoden.
3. Die Individualisierung dieser Methoden auf Grund der neuesten Harzchemie.
4. Bevorzugung quantitativer Methoden vor qualitativen, besonders Farbenreaktionen.
5. Festlegung von Grenznormalwerten auf Grund von Untersuchungen authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben.

Eine kritische Sichtung der bisher vorhandenen Resultate, eine Lösung der teilweise vorhandenen Widersprüche, genau präzisierte Methoden und Grenzwerte und Anforderungen können natürlich in einer kurzen Abhandlung, wie durch die vorliegende, schon in Rücksicht auf den beschränkten Platz nicht gegeben werden; die richtige Anwendung der Methoden, die Beurteilung und Nutzanwendung der bisher erhaltenen Werte und Erfahrungen muß selbstredend einem speziellen ausführlichen Handbuch der Analyse der Harze [1]) vorbe-

---

[1]) Dr. K. Dieterich, „Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie", Julius Springer, Berlin 1900, und von demselben Autor: Abt. Harze im biochemischen Lexikon von Prof. Dr. Abderhalden, Verlag von Jul. Springer, Berlin 1910.

halten bleiben. Das, was an dieser Stelle wiedergegeben werden soll, macht nur darauf Anspruch, ein Überblick und Grundriß der Analyse der Harze zu sein, um auch den in der Analyse der Harze Unerfahrenen die Punkte an die Hand zu geben, welche erst unter Benutzung eines ausführlichen Leitfadens über die Harzanalyse zur einigermaßen einwandfreien Beurteilung dieser Rohprodukte führen können; auch konnten, schon in Rücksicht auf den Platz, nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze aufgenommen werden.

In bezug auf die Einteilung der Harzprodukte sind die Abteilungen „Balsame, Harze und Gummiharze" beibehalten worden, trotzdem schon mehrfach der Versuch anderer Einteilungen (nach chemischen Gesichtspunkten) versucht worden ist. Die obige Scheidung erscheint vorläufig — besonders für die Technik und Handel — noch die praktischste. In bezug auf die chemische Einteilung sei auf das große zweibändige Werk von Prof. Dr. phil. et med. h. c. A. Tschirch: „Harze und Harzbehälter" im Verlag von Gebr. Borntränger verwiesen.

Die Untersuchung der Harze findet sowohl auf qualitativem wie auf quantitativem Wege statt. Während vor Jahren fast nur qualitative Proben, Farbenreaktionen usw. zur Identifizierung — hierin hat sich Hirschsohn ein großes Verdienst erworben — und Beurteilung herangezogen wurden, verfügen wir heute schon über eine stattliche Anzahl von quantitativen Prüfungen, die bekanntlich zum großen Teil schon in das neue deutsche Arzneibuch und andere Pharmakopöen übergegangen sind. Von diesen quantitativen Prüfungen verdienen besonders die von Fetten und Ölen auf die Harze übertragenen Bestimmungen der Säure-, Ester- und Verseifungszahl Erwähnung; das Verdienst, diese Prüfungen auf die Harze übertragen zu haben, gebührt A. Kremel, mit diesem fast gleichzeitig von Schmidt und Erban, Williams, Mills, E. Dieterich, Gehe & Co. und später Beckurts und Brüche, K. Dieterich u. a. m. Während man diesen von den Fetten übertragenen Bestimmungen wirklichen Wert zumessen muß, sind die Jod-Bromzahlen der Harze von nur relativem Wert. In neuester Zeit sind die Methyl-, Carbonyl-, Acetylzahlen (Methylzahlen nach Gregor-Bamberger, Carbonylzahlen nach Kitt, Acetylzahlen nach K. Dieterich) und die Untersuchung der Harzalkohole und Harzsäuren (nach K. Dieterich) als vorläufige Ergänzung der vorhandenen quantitativen Methoden zu erwähnen.

Daß auf die Entwicklung der Harzanalyse auch die Fortschritte der Harzchemie — speziell die wertvollen Arbeiten von A. Tschirch [1]) und seinen Schülern — einen großen Einfluß gehabt haben und stets haben werden, ist nicht zu verkennen. Die Fortschritte der Harzanalyse haben auch neuerdings nach der Richtung hin Würdigung und Förderung erfahren, daß das neue deutsche Arzneibuch, V. Ausgabe, weiterhin die schweizerische, österreichische Pharmakopöe u. a. m.,

---

[1]) Siehe den Hinweis Seite 411 auf das große Tschirchsche Werk.

die Balsame und Harze zum großen Teil „quantitativ" prüfen läßt, d. h. jene modernen Methoden anwendet, die die Identität und Wertbestimmung nicht allein wie früher und jetzt noch die meisten anderen Arzneibücher auf qualitativem Weg, sondern quantitativ durch Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und anderer Zahlen durchführen lassen.

Nach dem heutigen Stand der Harzanalyse werden im allgemeinen folgende quantitative Bestimmungen durchgeführt:

Bestimmung:

a) der Säurezahl nach verschiedenen Methoden,
b) der Esterzahl durch Berechnung,
c) der Verseifungszahl resp. Harzzahl nach verschiedenen Methoden,
d) des Wassergehaltes,
e) der Asche,
f) des alkohollöslichen Anteils,
g) des alkoholunlöslichen Anteils,
h) der von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile,
i) des spez. Gewichtes.

Hierzu kommen noch die:

k) speziellen Bestimmungen, wie die des Cinnameïns und Harzesters im Perubalsam,
l) die Identitätsreaktionen, zum Teil mit a) b) c) und o) zusammenfallend,
m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen,
n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole,
o) qualitativen Reaktionen.

Es ist selbstverständlich, daß bei den veränderlichen Harzkörpern niemals Einzelbestimmungen maßgebend sein können, sondern nur die Durchführung der Gesamtmethode. Auch das gegenseitige Verhältnis der Zahlen (wie beim Wachs von S.-Z. zu V.-Z.) läßt oft einen Schluß auf die Beschaffenheit des betreffenden Harzkörpers zu.

A. Methoden.

Es sei vorausgeschickt, daß für die verschiedenen Methoden und Arten der Säurezahl-, Esterzahl- und Verseifungszahlbestimmungen von K. Dieterich gewisse, schon in der Fettanalyse teilweise allgemein gültige Abkürzungen vorgeschlagen worden sind (vgl. dessen „Analyse der Harze", Julius Springer, Berlin 1900, S. 37 u. 53), welche sofort die angewendete Methode erkennen lassen.

Folgende Abkürzungen werden bei den Methoden und Grenzwerten systematisch durchgeführt:

Abkürzung:		Bedeutung:
S.-Z. d.	=	Säurezahl direkt bestimmt.
S.-Z. ind.	=	Säurezahl durch Rücktitration bestimmt.
S.-Z. f.	=	Säurezahl der flüchtigen Anteile.
E.-Z.	=	Esterzahl
V.-Z. h.	=	Verseifungszahl auf heißem Weg erhalten.
V.-Z. k.	=	Verseifungszahl auf kaltem Weg erhalten.
H.-Z.	=	Harzzahl.
G.-V.-Z.	=	Gesamtverseifungszahl.
G.-Z.	=	Gummizahl.
A.-Z.	=	Acetylzahl (resp. A.-S.-Z., A.-E.-Z., A.-V.-Z.).
C.-Z.	=	Carbonylzahl
M.-Z.	=	Methylzahl

Diese Abkürzungen, wie sie zuerst in der K. Dieterichschen Analyse der Harze durchgeführt sind, haben in der Literatur bereits, Eingang gefunden, so auch allgemeine Durchführung in dem Werk von A. Tschirch; sie sollen auch hier, weil sie sofort die Methode erkennen lassen, dem Allgemeingebrauch nochmals anempfohlen werden.

Endlich erübrigt es noch, zum Verständnis vorauszuschicken die:

Definition
der

1. Säurezahl (direkt und indirekt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder der Rücktitration zu binden vermag.

2. Säurezahl der flüchtigen Anteile: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum), mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.

3. Verseifungszahl (heiß und kalt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heißem Wege zu binden vermag.

4. Harzzahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag.

5. Gesamtverseifungszahl (fraktionierte Verseifung): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze, bei der kalten fraktionierten Verseifung mit alkoholischer und wässeriger Lauge nacheinander behandelt, in summa zu binden vermag.

6. Gummizahl: Die Differenz von Gesamtverseifungs- und Harzzahl.

7. Esterzahl: Die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl.

8. Acetylzahl: Die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetylsäurezahl.

9. Carbonylzahl: Die Prozente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz.

10. Methylzahl: Die Menge Methyl, welche 1 g Harz ergibt.

Im speziellen lassen sich je nach Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials — vgl. die Beispiele — für die einzelnen Bestimmungen der Kennzahlen folgende Ausführungsvorschriften aufstellen, wobei zu bemerken ist, daß für die größte Zahl der Harzkörper mehrere Methoden bisher angewendet worden sind; an der Zahl selbst muß stets die hierbei angewandte Methode erkennbar sein.

a) Säurezahl.

1. **Durch direkte Titration** (S.-Z. d.) nach A. Kremel:

α) der vollständigen Lösung des löslichen Harzkörpers in Alkohol, Chloroform oder Benzolalkohol.

Ausführung: 1 g des betreffenden Balsams, Harzes usw. wird in dem geeigneten Lösungsmittel resp. in einer Mischung derselben gelöst und unter Zusatz von Phenolphtalein und alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.- oder $^{1}/_{10}$ N.-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert.

Beisp.: Fast alle Harzkörper, für welche besondere Methoden nicht ausgearbeitet wurden.

β) nach Herstellung eines alkoholischen Extraktes bei nur teilweise löslichen Harzkörpern und Titration der alkoholischen Extraktlösung.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei *α*), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet nach der Titration auf 1 g Rohprodukt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoe, Styrax usw.

γ) nach Herstellung eines wässerig-alkoholischen Auszuges bei nur teilweise löslichen Harzkörpern und direkter Titration des Auszuges.

Ausführung: Man erschöpft durch Kochen 1 g des fein zerriebenen Materials mit 30 ccm Wasser durch Erhitzen am Rückflußkühler und durch darauffolgenden Zusatz von 50 ccm starken Alkohols (96 proz.) und nochmaliges Kochen am Rückflußkühler — 15 Minuten für jede Extraktion —, läßt erkalten und titriert, ohne zu filtrieren, mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge und Phenolphtalein bis zur Rotfärbung.

Beisp.: Myrrha, Bdellium, Opoponax, Sagapen usw.

2. **Durch Rücktitration** (S.-Z. ind.) nach K. Dieterich:

α) bei völlig oder fast völlig löslichen — esterfreien — Harzen, wobei die Lauge gleichzeitig die Säure bindet und das Harz löst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterfreien, fein zerriebenen Harzes wird mit 25 ccm alkoholischer $^{1}/_{2}$ N.-Kalilauge und 50 ccm Benzin (bei Kopal Benzol) übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden — jedenfalls bis zur vollständigen Lösung, oder bis eine weitere Lösung nicht mehr stattfindet — stehen gelassen und mit $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurücktitriert.

Beisp.: Kolophon, Dammar, Sandarak, Mastix, Guajak, Kopal usw.

β) bei nur teilweise löslichen — esterhaltigen, aber schwer verseifbaren — Harzkörpern, wobei die Lauge die Säure bindet und die sauren Anteile herauslöst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterhaltigen, schwer verseifbaren Harzes — vorher fein zerrieben — wird mit 10 ccm alkoholischer ½ N.- und 10 ccm wässeriger ½ N.-Kalilauge übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden stehen gelassen und dann unter Zusatz von 500 ccm Wasser zurücktitriert.

Beisp.: Asa foetida, Olibanum.

γ) bei nur teilweise löslichen — esterhaltigen — Harzkörpern unter Verwendung eines wässerig-alkoholischen Auszuges.

Ausführung: 1 g des betreffenden, fein zerriebenen Harzkörpers kocht man am Rückflußkühler 15 Minuten mit 50 ccm Wasser, fügt dann 100 ccm starken Alkohol hinzu, kocht nochmals 15 Minuten und läßt erkalten. Man ergänzt die Flüssigkeit inkl. angew. Substanz auf 150 g, versetzt 75 g des Filtrats (= 0,5 g Substanz) mit 10 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge, läßt genau 5 Minuten in einem Kölbchen stehen und titriert dann mit ½ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurück.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

δ) bei fast ganz löslichen, esterhaltigen, aber leicht verseifbaren Harzen unter Verwendung des Naturproduktes, keiner Lösung, Auszuges usw.

Ausführung: Man nimmt nur 10 ccm ½ N.-alkoholische Lauge, läßt aber genau 5 Minuten stehen und verwendet das fein zerriebene Naturprodukt, kein Extrakt oder Auszug usw.

Beisp.: Benzoe.

3. **Durch Teiltitration** (S.-Z. d. t.) nach Marcusson und Winterfeld[1]):

Bei völlig löslichen Harzen werden 3—4 g des feingepulverten Harzes mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Benzol und neutralem absoluten Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt; nach dem Erkalten läßt man $^1/_{10}$ N.-alkoholische Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtalein bis zur Rotfärbung zufließen; vom Ungelösten soll nicht abfiltriert werden; oder bei unlöslichen Harzen wird mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Auszüge einzeln titriert. Diese Art der Bestimmung möchte ich als S.-Z. d. t. (Teil-Säurezahl direkt) bezeichnen.

Beisp.: Zansibar-Kopal, Bernstein, Dammar.

4. **Durch Bestimmung der flüchtigen Säuren.** (Bei Gummiharzen mit viel ätherischem Öl.) (S.-Z. f.)

Ausführung: 0,5 g des Harzproduktes übergießt man in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heiße Dämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampf-Kondensation erhitzt. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm wässeriger ½ N.-Kalilauge und taucht das aus dem Kühler kommende Rohr in dieselbe ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser

[1]) Chemische Revue der Fett-Harz-Industrie 1909, Heft 5 und 6.

ab und titriert unter Zusatz von Phenolphtalein zurück. In diesem Falle gibt die Säurezahl die Anzahl Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat, von 0,5 g Harzkörper abdestilliert, zu binden vermögen.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum.

b) Esterzahl. (E.-Z.)

Stets indirekt zu bestimmen durch Berechnung, und zwar durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl, mit Ausnahme der Fälle, wo die Säurezahl nach a) 3 bestimmt wird, und wo Harz- und Gesamtverseifungszahl vorhanden ist; in diesen Fällen läßt sich die Esterzahl nicht berechnen.

c) Verseifungszahl.

1. **Auf heißem Wege** (V.-Z. h.):

α) der Lösung vollständig löslicher Harzkörper.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers wird gelöst und mit 25—30 ccm $\frac{1}{2}$ N.-alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde im Dampfbad im Sieden erhalten und nach Verdünnung durch Alkohol mit $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurücktitriert.

Beisp.: Fast alle Balsame und Harze, für welche spezielle Methoden noch nicht ausgearbeitet sind.

β) der alkoholischen Lösung eines vorher mit Alkohol dargestellten Extraktes von nur teilweise oder schwer löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei α), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet auf 1 g Rohprodukt, nicht Extrakt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoë, Styrax.

γ) wie α), nur verwendet man die Rohdroge nach vorherigem Wasserzusatz zur Lösung der gummösen Teile.

Beisp.: Myrrha.

2. **Auf kaltem Wege** (V.-Z. k.); nach K. Dieterich:

α) mit nur alkoholischer Lauge und Benzin bei völlig löslichen Harzen.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers versetzt man in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C) und 50 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge, läßt 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann mit $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure zurück; eventuell (bei Perubalsam) sind ca. 300 ccm Wasser vorher hinzuzufügen, um die am Boden ausgeschiedenen Salze zu lösen.

Beisp.: Perubalsam, Kopaivabalsam, Benzoe, Styrax usw.

β) mit alkoholischer und wässeriger Lauge unter jedesmaligem Zusatz von Benzin nacheinander: „Fraktionierte Verseifung“ inkl. „Harzzahl“ und „Gummizahl“ bei unvollständig löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Zweimal je 1 g des betreffenden Harzkörpers zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C), dann fügt man je 25 ccm alkoholische ½ N.-Kalilauge zu und läßt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei Glasstöpselflaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titriert man nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit ½ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurück. Diese Zahl ist die „Harzzahl". (H.-Z.) Die zweite Probe behandelt man weiter, und zwar setzt man noch 25 ccm wässerige ½ N.-Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit ½ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „Gesamtverseifungszahl" (G.-V.-Z.). Die Differenz von G.-V.-Z. und H.-Z. ist die „Gummizahl". (G.-Z.)

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

d) Wassergehalt.

(Verlust bei 100° C.)

Ausführung: 2—3 g des betreffenden Harzkörpers werden bei 100° C im Trockenschrank so lange erhitzt, bis konstantes Gewicht eingetreten ist. Bei Harzen mit ätherischem Öl ist der Verlust nicht allein auf das Wasser, sondern auch auf die flüchtigen Substanzen zurückzuführen und dann richtiger als „Verlust bei 100° C" zu bezeichnen.

Beisp.: Bei allen Harzkörpern mit Ausnahme der eigentlichen Balsame.

e) Aschegehalt.

Ausführung: Die bei der Bestimmung des Wassergehaltes erhaltenen Rückstände werden vorsichtig verascht.

Beisp.: Bei fast allen Harzkörpern.

f) Alkohollöslicher Anteil [1]).

1. Im Extraktionsapparat.

Ausführung: 10 g des betreffenden Harzes oder Gummiharzes werden entweder mit Sand gleichmäßig gemischt und in einer Patrone im Soxhlet mit 90- resp. 96 proz. Alkohol extrahiert, oder aber man löst am Rückflußkühler mit heißem Alkohol, bringt alles auf ein tariertes Filter und wäscht mit heißem Alkohol nach. Die Filtrate werden verdampft und der Rückstand bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Beim Verdampfen der alkoholischen Filtrate ist es, um das Überkriechen zu vermeiden, nötig, die Schale in eine zweite

---

[1]) In Rücksicht auf die meist vorhandenen flüchtigen Anteile ist es richtiger, den löslichen Anteil zu berechnen und nur den unlöslichen zu bestimmen. Dies geht am besten vermittelst des Osmoseverfahrens. Vgl. Helfenberger Annalen 1902, S. 33 ff.

Schale mit Wasser zu setzen und letztere als Wasserbad zu benutzen. Der Alkohol steigt auf diese Weise nie höher als bis zum Niveau des äußeren Wassers. Bei allen Harzkörpern mit ätherischem Öl — z. B. Gummiharzen — empfiehlt es sich, nicht den alkohollöslichen, sondern -unlöslichen Anteil zu bestimmen und aus diesem den ersteren zu berechnen. Auf diese Weise kommen auch die sonst verloren gehenden flüchtigen Bestandteile mit zur Bestimmung.

2. **Durch Osmoseverfahren** nach K. Dieterich:

Ausführung: Die betreffenden Harze werden in kleinen Mengen, wie bisher, in zerriebenem Zustande (1—2 g) abgewogen und in eine gewogene, aus gewöhnlichem Filtrierpapier hergestellte Patrone oder in ein gefaltetes kleines Filter hineingebracht und, um das Zusammenbacken auf alle Fälle zu vermeiden, event. etwas feines Glaspulver oder gereinigter Sand hinzugefügt und das Ganze in ein Gazesäckchen eingebunden. Das so beschickte, zum Ausziehen fertige Gazesäckchen wird mit dem Inhalt der Patrone oder des Filters in den Trockenapparat gebracht und nach einigen Stunden nochmals genau gewogen. Diese fertigen Säckchen hängt man nun in gewöhnliche Weithalsflaschen oder Bechergläser ein, und zwar so, daß das Säckchen zur Hälfte in die Extraktionsflüssigkeit eintaucht, das auszuziehende Harz also vollkommen überdeckt ist, unter der Vorsichtsmaßregel, daß die Flüssigkeit nicht von oben in das Filter und Säckchen einfließen kann. Wenn man sich eine Reihe derartiger Fläschchen aufstellt und die Säckchen an einer darübergelegten Stange oder einem Glasstab aufhängt, so können auf diese Weise 20 oder mehr Extraktionen auf einmal ausgeführt werden, und zwar ohne Anwendung von Wärme, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und unter Benutzung nicht nur der Tages-, sondern auch der Nachtstunden. Die Hauptsache ist nun die, daß bei diesem Verfahren eigentlich nicht der lösliche, sondern der unlösliche Bestandteil bestimmt wird; der lösliche Anteil wird dann indirekt bestimmt. Wenn man die fertigen Säckchen nun eingehängt hat, so sieht man darauf, daß der Rand des Glases möglichst mit einem Pappdeckel bedeckt ist, durch welchen der Bindfaden als Träger des Säckchens hindurchgeht, um einem Verdunsten möglichst vorzubeugen. Nach zwei- bis dreimaligem Erneuern des Lösungsmittels in 1—2 Tagen wird mit der Spritzflasche das Säckchen auf das genaueste abgespült und auch von oben her nochmals der Inhalt nachgewaschen. Die vom Säckchen ablaufenden Tropfen dürfen, auf dem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das Säckchen wird dann erst in den Exsikkator gebracht und möglichst unter Abschluß der Luft und zu großer Wärme bei 50—60° C getrocknet. Es tritt sonst bei einzelnen Harzen event. der Fall ein, daß durch die Oxydation das Gewicht wieder steigt. Man nimmt dann den niedrigsten Stand des Gewichtes als den maßgebenden an und berechnet aus diesem den unlöslichen Rückstand.

Beisp.: Bei fast allen in Alkohol teilweise löslichen Harzen.

g) Alkoholunlöslicher Anteil [1]).

Ausführung: Die auf dem Filter resp. in der Patrone beim Ausziehen mit Alkohol bei f) verbleibenden Rückstände werden ebenfalls bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Eventuell ist der alkohollösliche Anteil hieraus zu berechnen.

Beisp.: Bei fast allen in Alkohol teilweise löslichen Harzen.

h) Die von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile.

Ausführung: Man verfährt genau so wie oben sub f) und g), nur nimmt man Äther, Benzin, Petroläther, Chloroform resp. dasjenige Lösungsmittel, welches die in demselben löslichen Anteile aufnehmen soll. Auch kann der unlösliche Rückstand wie sub g) bestimmt werden. Von Körpern mit flüchtigen Substanzen gilt auch hier das sub f) und g) am Schluß Gesagte. In bezug auf Bestimmung der löslichen und unlöslichen Anteile durch das Osmoseverfahren vgl. sub f).

Beisp.: Bei fast allen in obigen Lösungsmitteln nur teilweise löslichen Harzen.

i) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

1. Bei flüssigen Harzkörpern.

Ausführung: Das spez. Gew. des betr. Balsams wird nach der altbekannten Methode mit der Mohr-Westphalschen Wage direkt bestimmt.

Beisp.: Balsame wie Mekka-, Kopaiva-, Perubalsam.

2. Bei festen Harzkörpern.

Ausführung: Man formt sich durch Erwärmen oder Schmelzen wie bei der Bestimmung des spez. Gew. des Wachses einen kleinen Kegel des Harzes — wobei zu vermeiden ist, daß Luft hineinkommt — und verfährt dann folgendermaßen unter Benutzung der Mohrschen Senkwage. Man läßt das Wägeschälchen außerhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C hängen, so daß nur der unterhalb des Schälchens befestigte Bügel eintaucht, bringt den Harzkegel auf das Schälchen und stellt durch Reiter das Gleichgewicht her. Ersetzt man nun den Harzkörper durch Gewichte, so erhält man das Gewicht desselben in der Luft (= p); klemmt man hieraus den Harzkegel in den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb (= v), so erhält man das spez. Gew. direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$s = \frac{p}{v}.$$

[1]) In Rücksicht auf die meist vorhandenen flüchtigen Anteile ist es richtiger, den löslichen Anteil zu berechnen und nur den unlöslichen zu bestimmen. Dies geht am besten vermittelst des Osmoseverfahrens. Vgl. Helfenberger Annalen 1902, S. 33 ff.

Auch kann man sich mit Vorteil des Aëro-Pyknometers bedienen oder — wie bei Kolophonium — gewisser Salzlösungen von bekanntem Gehalt [1]).

k) Spezielle Bestimmungen, wie die des Cinnameins und der aromatischen Bestandteile und der Harzester im Perubalsam.

Ausführung (nach K. Dieterich):

α) Die praktische Ausführung der Cinnameinbestimmung schließt sich direkt an diejenige des ätherunlöslichen Anteils an. Die ätherische Lösung, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils resultiert, wird in einem Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer 2-proz. Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Zur Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig, einmal auszuschütteln. Die ätherische gelbe Lösung überläßt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Äther mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsikkator. Man wägt nun das erste Mal und nach nochmaligem 12-stündigen Stehen zum zweiten Mal. Das Mittel beider Zahlen, wie sich die Wägungen nach 12 und 24 Stunden ergeben, ist als Gehalt an Cinnamein und aromatischen Stoffen anzugeben. Da diese Zahlen außer Cinnamein noch die anderen aromatischen Teile angeben, liegen sie höher als nach folgender Methode:

β) Man verfährt wie bei *α*), nur schüttelt man (nach Thoms) die Lösung des Balsams zweimal mit je 20 ccm 2-proz. Lauge aus, wäscht zweimal mit Wasser nach und trocknet das ätherische Extrakt ½ Stunde auf dem Dampfbad. Diese Methode liefert etwas niedrigere Zahlen als *α*).

Außerdem die Ausführung zur Cinnameinbestimmung nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs V. Ausgabe.

γ) Die praktische Ausführung der Harzesterbestimmung schließt sich direkt an die des Cinnameins an:

Ausführung: Zur Bestimmung des Harzesters (Zimtsäureperuresinotannolester) fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte braune alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das bei 80° C bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf Prozente berechnet angegeben. Außerdem ist das Verhältnis vom Harzester zum Cinnamein zu berechnen.

Beisp.: Perubalsam.

l) Identitätsreaktionen.

Diese werden entweder durch die Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. bewerkstelligt oder auf qualitativem Wege durch das physikalische und sonstige chemische Verhalten gegen Lösungsmittel und

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 113.

Reagenzien; eventuell für die offizinellen Balsame und Harze unter Zugrundlegung der Vorschriften des Deutschen Arzneibuchs V. Ausgabe.

m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen.

1. Acetylzahl. (A.-Z.)

Ausführung: Die Acetylierung selbst wird so vorgenommen, daß das betreffende Harz mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung gekocht wird. Wo die Lösung nicht ganz erfolgt, wird so lange erwärmt, als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Produkte erfolgt. Die Lösung selbst wird in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt gesammelt und so lange mit heißem Wasser ausgezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt ist. Ebenso werden die unlöslichen Rückstände von Dammar und Kopal behandelt. Die erhaltenen Acetylprodukte werden dann wie gewöhnliche Harze behandelt, d. h. in Alkohol gelöst und durch direkte Titration die Säurezahl bestimmt. Die Verseifungszahl wird durch Kochen des Acetylproduktes mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Lauge — $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler — festgestellt und durch Subtraktion dieser Acetyl-Säurezahl von der Acetyl-Verseifungszahl die eigentliche „Acetyl-(Ester-)Zahl" erhalten.

Beisp.: Terpentin, Kolophon, Sandarak, Dammar, Kopal usw.

2. Carbonylzahl. (C.-Z.) nach Kitt.

Ausführung: Zur Bestimmung der Carbonylzahl verfährt man so, daß man die zu untersuchende Substanz mit essigsaurem Natron und einer genau gemessenen Menge salzsaurem Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmt. Der Überschuß und die an der Reaktion nicht beteiligte Menge des Hydrazinsalzes werden zurückgemessen, indem man durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung den Stickstoff abspaltet und im Meßrohr auffängt. Die Carbonylzahl — die Prozente Carbonylsauerstoff der angew. Substanz — ergibt sich aus der Formel: Proz.: $O = V - Vo \frac{0,07178}{S}$, wobei $V - Vo$ die Differenz der auf 0 oder 760 mm reduzierten Stickstoffvolumina bedeutet und S das Gewicht der angewendeten Substanz in g bezeichnet.

Beisp.: Sandarak, Elemi, Kolophon, Kopal, Akaroid usw.

3. Methylzahl. (M.-Z.) nach Gregor:

Ausführung: Im allgemeinen beruht die Methode auf dem Zeiselschen Verfahren, indem vermittelst Jodwasserstoffsäure die vorhandenen Methoxylgruppen als Methyljodid abgespalten werden. Letzteres wird wieder durch Silbernitrat als Jodsilber bestimmt und berechnet. Ausführliche Methode: Österreichische Chem.-Ztg. 1898. Nr. 8 und 9.

Beisp.: Fast alle Harze.

n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole (nach K. Dieterich).

Ausführung: Die Verseifungsprodukte der Harzkörper, wie sie genau nach obigen Verseifungsmethoden (c 1 u. 2) erhalten werden, werden mit Säure zersetzt, ausgewaschen und dann getrocknet. Die so erhaltenen Resinotannole einerseits — bei esterhaltigen Harzen — und Harzsäuren andererseits — bei esterfreien Harzen — werden qualitativ und quantitativ untersucht, d. h. ihre Lösungsverhältnisse, Säure-, Ester-, Verseifungszahlen bestimmt.

Beisp.: Balsame, Benzoe, Kolophon, Dammar, Kopal usw.

o) Qualitative Reaktionen.

Die wichtigsten qualitativen Reaktionen, wie die vielen gebräuchlichen auf Kolophon, die verschiedenen bei den Balsamen, die auf Galbanum im Ammoniacum, die gebräuchlichsten des Arzneibuchs, werden in der zweiten Abteilung bei den Grenzwerten und Anforderungen, soweit zweckentsprechend, mit aufgeführt.

B. Grenzwerte und Anforderungen.

Es sei vorausgeschickt, daß die hier angeführten „Grenzwerte" das repräsentieren, was die zahlreichen Untersuchungen von Williams, Kremel, von Schmidt und Erban, Gehe & Co., Beckurts und Brüche, E. Dieterich, K. Dieterich, Tschirch, Winterfeld und Marcusson u. a. m. im Laufe der Jahre ergeben haben. Diese Grenzwerte [1]) — abgerundet angegeben — sollen keine durchaus sicheren Anhaltspunkte für die Reinheit und Güte der Harzprodukte darstellen, sondern nur zeigen, in welchen Grenzen sich nach den verschiedenen Methoden die jetzt gebräuchlichen Konstanten bewegen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen nach dem heutigen Stand und den jetzigen Erfahrungen den Anforderungen, welche man mit einiger Sicherheit an die betreffenden Harzkörper zu stellen berechtigt ist. Von den zahlreichen Harzkörpern konnten an diesem Platz, schon in Rücksicht auf letzteren, natürlich nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze Platz finden. Es sei für eingehende spezielle Untersuchungen nochmals auf die Eingangs der Abhandlung Harze angeführten beiden Werke von Tschirch und von K. Dieterich verwiesen. Als spezielles Organ für die Harzindustrie sei die „Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie", redigiert von Dr. Allen-Hamburg, besonders empfohlen.

---

[1]) Vgl. hierzu „Über die Herkunft und die Veränderlichkeit technisch und medizinisch wichtiger Harzprodukte". Chem. Revue 1904, Heft 5, S. 96 ff. und Chem. Revue 1909, Heft 6, speziell über Säurezahlen.

I. Balsame.

Kopaivabalsam.

1. Maracaibo.

S.-Z. d.[1]))(nach a 1 α)[2])	75	100
E.-Z. (- b)	0,5 —	8
V.-Z. h. (- c 1 α)	80	—100
V.-Z. k. (- c 2 α)	80	— 90
Spez. Gew.	0,96—	0,99
Methylzahl (nach m 3)		0

Löslichkeit:

Äther, Chloroform, Petroläther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff: vollständig löslich

Alkohol 90 %, Essigäther: nur teilweise löslich

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

2. Para (Maranham).

S.-Z. d. (nach a 1 α)	25	—65
E.-Z. (- b)	2	—18
V.-Z. h. (- c 1 α)	30	70
V.-Z. k. (- c 2 α)	30	60
Spez. Gew.	0,91—	0,99

Löslichkeit:

Äther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl: vollständig löslich

Alkohol 90 %, Essigäther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff: nur teilweise löslich

3. Ostindicum (Gurjunbalsam).

S.-Z. d. (nach a 1 α)	5	20
E.-Z. (b)	1	— 15
V.-Z. h. (- c 1 α)	8	—20
V.-Z. k. (- c 2 α)	10	—25
Spez. Gew.	0,955–	0,980

Löslichkeit:

Alkohol 90 %, Chloroform, Essigäther, Benzol, Terpentinöl: vollständig löslich

Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff: nur teilweise löslich

Perubalsam.

S.-Z. d. (nach a 1 α)	40	– 80
E.-Z. (b)	140	-200
V.-Z. h. (- c 1 α)	220	-260
V.-Z. k. (- c 2 α)	240	-270
M.-Z. (- m 3)	14,4	22,6
Cinnamein (- k α)	65	— 77 %
Cinnamein (- k β)	60	— 61 %
Harzester (k γ)	19	28 %
V.-Z. h. vom Cinnamein (c 1 α)		240
Spez. Gew.	1,138	1,148

Löslichkeit:

Chloroform, Essigäther: vollständig löslich

Alkohol 90 % fast ganz löslich

Äther 92—98 % löslich

Benzol 94—98 % löslich

Petroläther 66—68 % löslich

Terpentinöl 85—89 % löslich

Schwefelkohlenstoff 86—88 % löslich

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

---

[1]) Betreffs dieser Bezeichnungen siehe S. 413.

[2]) Die Buchstaben und Zahlen bedeuten die in Abteilung I: Methoden angegebenen Ausführungsbestimmungen, die zwar schon aus den Abkürzungen S.-Z. d., S.-Z. ind. usw. ersichtlich, aber der Bequemlichkeit wegen noch extra hinzugesetzt worden sind.

II. Harze.

Bernstein.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	15 — 35	
S.-Z. d. t.	(- a 3)	26,7—33,1	
E.-Z.	(b)	71 — 91	
V.-Z. h.	(- c 1 β)	86 — 145	
Wassergehalt			1 %
Aschegehalt		0,2—	0,3%

Löslichkeit:

	geschmolzen	naturell
Alkohol . .	fast unlösl.	fast unlösl.
Äther	teilw. lösl.	- -
Methylalkohol	fast unlösl.	-
Amylalkohol .	teilw. lösl.	- -
Benzol . . .	fast ganz lösl.	- -
Petroläther .	fast unlösl.	- -
Aceton . . .	- -	unlöslich
Eisessig . .	teilw. lösl.	-
Chloroform .	- -	- -
Schwefelkohlenstoff	fast ganz lösl.	teilw. lösl.
Terpentinöl .	- - - -	- -

Kopal ist die hauptsächlichste Verwechslung des Bernsteins, ersterer ist in Kajeputöl löslich, letzterer unlöslich. Beim Verbrennen schwärzt der Bernstein feuchtes Bleizuckerpapier, Kopal nicht. Verfälschungen und Kunstprodukte aus Kolophon usw. sind durch die Löslichkeit in Alkohol und die hohen Säurezahlen erkenntlich.

Benzoe.

1. Siam.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	120 — 170
S.-Z. ind.	(- a 2 δ)	140 —170
E.-Z.	(- b)	35 — 75
V.-Z. h.	(- c 1 β)	170 —210
V.-Z. k.	(- c 2 α)	220 —240
Aschegehalt		0,2— 1,5%
M.-Z. (nach m 3) . .		28,5— 43,5

Soll bis auf geringe Rückstände (höchstens 5 % Pflanzenteile) in Alkohol löslich sein.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch, s. d.

2. Sumatra.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	95 —190
S.-Z. ind.	(- a 2 δ)	100 —130
E.-Z.	(- b)	30 —175
V.-Z. h.	(- c 1 β)	155 —270
V.-Z. k.	(- c 2 α)	180 —230
Wassergehalt		4 — 9%
Aschegehalt		0,2— 1,5%
M.-Z. (nach m 3)		13 — 25,5

Die Sumatrabenzoe soll mindestens 70—80 % in Alkohol lösliche Anteile haben.

Kolophonium.

S.-Z. d.	(nach a 1 α) . . .	145 —180
S.-Z. ind.	(- a 2 α) . . .	145 —185
Spez. Gew.		1,045— 1,085
Wassergehalt		0,0 — 0,5%
Aschegehalt		0,02 — 1,2%
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	155,82 —155,84
	E.-Z.	92,12 — 95,37
	V.-Z.	251,21 —274,94
C.-Z.	(- m 2) . . .	0,54 – 0,56
M.-Z.	(- m 3) . . .	0

In Essigsäure gelöst, gibt das Kolophon mit Schwefelsäure eine schöne rote Farbenreaktion.

Löslichkeit

Alkohol, Terpentinöl, Ätherische Öle, Aceton, Äther, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff	vollständig löslich
Benzin, Petroleum, Petroläther	teilweise löslich

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

Kopal (Zanzibar).

S.-Z. d. (nach a 1 α)	35 — 95	
S.-Z. ind. (- a 2 α)	60 — 65	
S.-Z. d. t. (- a 3)	72,4	
Wassergehalt	0,5 — 2,5%	
Aschegehalt	0,25— 2,0%	
Acetyl- (nach m 1) S.-Z.	77,71	vom löslichen Anteil
Acetyl- (nach m 1) E.-Z.	125,58	vom löslichen Anteil
Acetyl- (nach m 1) V.-Z.	203,29	vom löslichen Anteil
Acetyl- (- m 1) S.-Z.	210,10—221,14	vom unlöslichen Anteil
Acetyl- (- m 1) E.-Z.	84,80—111,17	vom unlöslichen Anteil
Acetyl- (- m 1) V.-Z.	203,94—231,27	vom unlöslichen Anteil
C.-Z. (nach m 2)	0,61	

Löslichkeit:

	natürlicher	geschälter
Alkohol	unlöslich	fast löslich
Äther	teilweise löslich	teilweise löslich
Methylalkohol	unlöslich	unlöslich
Amylalkohol	wenig löslich	teilweise löslich
Benzol	teilweise löslich	fast ganz löslich
Petroläther	unlöslich	unlöslich
Aceton	-	fast löslich
Eisessig	teilweise löslich	teilweise löslich
Chloroform	- -	- -
Schwefelkohlenstoff	unlöslich	fast löslich
Terpentinöl	teilweise löslich	- -
Kajeputöl	völlig löslich	völlig löslich
80 proz. Chloralhydratlösung	ganz unlöslich	ganz unlöslich

Dammar.

S.-Z. d. (nach a 1 α)	20 — 35
S.-Z. d. t. (- a 3)	24,8
S.-Z. ind. (- a 2 α)	20 — 30
Wassergehalt	0,1 — 1 %
Aschegehalt	0,01— 0,1%
Acetyl- (nach m 1) S.-Z.	50,52— 51,80
Acetyl- (nach m 1) E.-Z.	81,56— 83,06
Acetyl- (nach m 1) V.-Z.	132,08—134,86

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

Löslichkeit (durch Osmoseverfahren bestimmt):

a) ungeschmolzen: Es blieben Proz. unlösliche Anteile.		b) geschmolzen: Es blieben Proz. unlösliche Anteile.	
Benzol	1,00	Benzol	0,00
Benzin	2,39	Benzin	0,00
Petroläther	8,71	Petroläther	13,46
Petroleum	25,28	Petroleum	27,36
Terpentinöl	1,57	Terpentinöl	0,00
Spiritus 96 %	16,47	Spiritus 96 %	17,56
Äther	2,00	Äther	0,00
Chloroform	0,00	Chloroform	0,00
Spiritus 90 %	20,88	Spiritus 90 %	21,77

a) ungeschmolzen: Es blieben Proz. unlösliche Anteile.			b) geschmolzen: Es blieben Proz. unlösliche Anteile.		
Aceton		14,29	Aceton		11,45
Amylalkohol		29,38	Amylalkohol		9,01
Methylalkohol		21,20	Methylalkohol		21,39
Schwefelkohlenstoff		0,00	Schwefelkohlenstoff		0,00
Benzin, Terpentinöl	ana partes	1,20	Benzin, Terpentinöl	ana partes	0,00
Petroläther, Spiritus 96 %	- -	4,01	Petroläther, Spiritus 96 %	- -	1,11
Spiritus 96 %, Äther	- -	7,79	Spiritus 96 %, Äther	- -	6,76
Chloroform, Äther	- -	0.00	Äther, Chloroform	- -	0,00
Spiritus 90 %, Äther, Benzin	- -	2,06	Spiritus 90 %, Äther, Benzin	- -	2,76

Guajakharz.

S.-Z. d. (nach a 1 α)		20— 45
S.-Z. ind. (- a 2 α)		70— 97
Aschegehalt		2— 10%
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	13— 23
	E.-Z.	120—150
	V.-Z.	163—193
M.-Z. (- m 3)		73— 84

Alkohol mindestens 80%		löslich
Wasser	3 — 5 -	löslich
Petroläther	0,06—10 -	löslich
Äther	22 —91 -	löslich
Benzol	20 —90 -	löslich
Schwefelkohlenstoff	12 —37 -	löslich

Chloralhydratlösung 60 und 80proz. fast völlig löslich.

Mastix (levantinisches).

S.-Z. d. (nach a 1 α)	50 —70
S.-Z. d. t. (- a 3)	60,2
S.-Z. ind. (- a 2 α)	44 —66
Wassergehalt	0,9— 1,5%
Aschegehalt	0,1— 0,2%
M.-Z. (nach m 3)	0 — 1,9

Löslichkeit:

Alkohol teilweise löslich
Äther löslich
Methylalkohol teilweise löslich
Amylalkohol löslich
Benzol löslich
Petroläther unlöslich
Aceton teilweise löslich
Eisessig teilweise löslich
Chloroform teilweise löslich
Schwefelkohlenstoff wenig löslich
Terpentinöl teilweise löslich
Chloralhydratlösung 60 u. 80 proz. teilweise löslich

Resina Pini.

S.-Z. d. (nach a 1 α)		100 —160
E.-Z. (- b)		10 — 30
V.-Z. h. (- c 1 α)		150 —190
Verlust bei 100° C		5 —12,5%
Aschegehalt		1%
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	155,27—158,48
	E.-Z.	64,38— 75,48
	V.-Z.	222,86—230,75

Löslichkeit:

Alkohol 90 % vollständig löslich
Chloroform - -
Essigäther - -
Benzol - -
Schwefelkohlenstoff vollst. löslich
Äther fast vollständig löslich
Terpentinöl teilweise löslich
Petroläther - -

Sandarak.

S.-Z. d. (nach a 1 α) . .	95 —155	**Löslichkeit:**
S.-Z. d. t. (- a 3) . .	137,7	Absoluter Alkohol vollst. löslich
S.-Z. ind. (- a 2 α) . .	130 —160	Äther vollständig löslich
Wassergehalt	0,04— 0,2%	Amylalkohol vollständig löslich
Aschegehalt	0,1 - 2%	Methylalkohol teilweise löslich
Acetyl- (nach m 1) S.-Z.	166 —170	Aceton völlig löslich
Acetyl- (nach m 1) E.-Z.	74 — 82	Chloroform teilweise löslich
Acetyl- (nach m 1) V.-Z.	239 —252	Äther. Öle teilweise löslich
C.-Z. (nach m 2)	0,43 — 0,74	Benzol fast unlöslich
		Eisessig teilweise löslich
		Schwefelkohlenstoff fast unlöslich
		Chloralhydratlösung 60-proz. so gut wie unlöslich
		Petroläther teilweise löslich

Die australischen Sorten sind in Petroläther besser löslich als der obige afrikanische Sandarak.

Styrax.

		Löslichkeit:
S.-Z. d. (nach a 1 β) . . .	35 —180	Alkohol fast vollständig löslich
S.-Z. d. (a 1 α) . . .	35 — 75	Essigäther teilweise löslich
E.-Z. (b) . . .	70 —185	Chloroform - -
V.-Z. h. (- c 1 β) . . .	130 —250	Äther - -
V.-Z. k. (- c 2 α) . . .	100 —190	Benzol - -
Wassergehalt	5 — 40%	Terpentinöl - -
Aschegehalt	0,0— 1,5%	Schwefelkohlenstoff teilw. löslich
M.-Z. (nach m 3)	3,6— 4,5	Petroläther teilweise löslich

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

Terpentin.

1. Gewöhnlicher Terpentin.

		Löslichkeit:
S.-Z. d. (nach a 1 α) . .	110 —145	Alkohol 90 % vollständig löslich
E.-Z. (- b) . . .	2 — 60	Äther - -
V.-Z. h. (- c 1 α) . . .	108 —180	Chloroform - -
Acetyl- (nach m 1) S.-Z.	123 —126	Essigäther - -
Acetyl- (nach m 1) E.-Z.	62 — 96	Benzol - -
Acetyl- (nach m 1) V.-Z.	187 —217	Terpentinöl - -
C.-Z. (nach m 2)	0,28— 0,57	Schwefelkohlenstoff fast vollst. lösl.
		Petroläther teilweise löslich

Dieser Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat

2. Lärchen-Terpentin.

		Löslichkeit:
S.-Z. d. (nach a 1 α)	65—100	Alkohol löslich
E.-Z. (- b)	0— 55	Äther -
V.-Z. h. (- c 1 α)	85—130	Methylalkohol -
Acetyl- (nach m 1) S.-Z. . . .	70—72	Amylalkohol -
Acetyl- (nach m 1) E.-Z. . . .	109—119	Benzol -
Acetyl- (nach m 1) V.-Z. . . .	179—191	Petroläther fast ganz löslich
		Aceton löslich
		Eisessig
		Chloroform
		Essigäther -
		Schwefelkohlenstoff fast ganz lösl.
		Terpentinöl völlig löslich

Dieser Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat nicht.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

III. Gummiharze.

Ammoniacum.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	55—135
S.-Z. f.	(- a 4)	100—200
S.-Z. ind.	(- a 2 γ)	80—105
E.-Z.	(- b)	60—100
V.-Z. h.	(- c 1 β)	145 - 235
G.-V.-Z.	(- c 2 β)	99—155
H.-Z.		145—162
Verlust bei 100° C		2,0—15 %
Aschegehalt		1 — 7,5%
M.-Z. (nach m 3)		8,6—11

Löslichkeit:

In allen indifferenten Lösungsmitteln nur teilweise löslich. Alkohol nimmt 90 %, Wasser bis 20 % auf. Soll frei sein von Galbanum nach folgender Probe:

5 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniakgummi kocht man in einem Schälchen mit 15 g starker Salzsäure (1,19 spez. Gew.) eine Viertelstunde lang und filtriert dann durch ein doppeltes — vorher genäßtes — Filter. Das blanke Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Galbanum zeigt dieses so behandelte Filtrat im auffallenden Licht die charakteristische blaue Fluoreszenz des Umbelliferons.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V., s. d.

Galbanum.

S. Z. d.	(nach a 1 β)	5— 70
S.-Z. f.	(- a 4)	72—115
S.-Z. ind.	(- a 2 γ)	20— 70
E.-Z.	(- b)	50—180
V.-Z. h.	(- c 1 β)	75—245
G.-V.-Z.	(- c 2 β)	107—123
H.-Z.		115—136
Verlust bei 100° C		1— 31%
Aschegehalt		1— 30%
M.-Z. (nach m 3)		3,7

Löslichkeit:

Wie bei Ammoniacum. Soll nicht über 10 % Asche haben.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V., s. d.

Myrrha.

S. Z. d.	(nach a 1 β)	60 —70
S. Z. d.	(- a 1 γ)	20 —30
E.-Z.	(- b)	95 —145
V.-Z. h.	(- c 1 β)	159 —216
V.-Z. h.	(- c 1 γ)	220 —230
Aschegehalt		1 — 10%
M.-Z. (nach m 3)		3,6— 4,5

Löslichkeit:

In allen indifferenten Lösungsmitteln nur teilweise löslich. An Wasser soll sie im höchsten Fall 50 %, an Alkohol im niedrigsten Fall 35 % abgeben. Soll nicht über 7 % Asche haben.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V., s. d.

Olibanum.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	45 — 60
S.-Z. ind.	(- a 2 β)	30 — 50
E.-Z.	(- b)	6 — 60
V.-Z. h.	(- c 1 β)	65 —120
V.-Z. h.	(- c 1 γ)	110 —120
C.-Z.	(- m 2)	0,36
M.-Z.	(- m 3)	5,3 — 6,4

Löslichkeit (durch Osmoseverfahren):

a) ungeschmolzen:			b) geschmolzen:		
Lösungsmittel		% unlösliche Anteile	Lösungsmittel		% unlösliche Anteile
Benzol		22,52	Benzol		25,21
Benzin		28,82	Benzin		29,25
Petroläther		32,54	Petroläther		29,33
Petroleum		31,79	Petroleum		38,06
Terpentinöl		22,82	Terpentinöl		27,78
Spiritus 96 %		21,81	Spiritus 96 %		28,25
Äther		23,72	Äther		26,83
Chloroform		22,28	Chloroform		27,48
Spiritus 90 %		24,51	Spiritus 90 %		28,44
Äther		22,87	Aceton		27,46
Amylalkohol		23,73	Methylalkohol		26,87
Methylalkohol		24,25	Schwefelkohlenstoff		28,05
Schwefelkohlenstoff		25,45	Terpentinöl, Benzin	ana partes	29,18
Benzin, Terpentinöl	ana partes	26,22	Spiritus 96 %, Petroläther	„ „	27,65
Spiritus 96 %, Petroläther	„ „	22,57	Spiritus 96 %, Äther	„ „	26,79
Spiritus 96 %, Äther	„ „	24,91	Äther, Chloroform	„ „	26,76
Äther, Chloroform	„ „	24,39	Spiritus 90 %, Äther, Benzin	„ „	27,49
Spiritus 90 %, Äther, Benzin	„ „	23,72			

Stinkasant.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	10 — 85
S.-Z. ind.	(- a 2 β)	68 — 76
E.-Z.	(- b)	80 —120
V.-Z. h.	(- c 1 β)	120 —185
V.-Z. h.	(- c 1 γ)	120 —185
Aschegehalt		1,5— 10%
M.-Z.	(nach m 3)	6.9— 18
C.-Z.	(- m 2)	0.20

Löslichkeit:

Wie bei Galbanum. Soll nicht über 15 % Asche haben.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V., s. d.

Einen Gesamtüberblick über alle die Harzkörper, welche botanisch, chemisch, pharmakognostisch untersucht sind, gibt nach dem neusten Stand der Wissenschaft die Abteilung Harze des neuen „Biochemischen Lexikons“ von Prof. Dr. Abderhalden. In dieser Abteilung habe ich in gedrängter Lexikonkürze alle nur überhaupt in Betracht kommenden Harzkörper vereinigt und auch die einschlägige Literatur beigefügt. Zur Ergänzung obiger kurzer Abhandlung möchte ich also auf das genannte „Biochemische Lexikon“ noch besonders verweisen.

Drogen und galenische Präparate.[1]

Von

Dr. **Karl Dieterich**-Helfenberg,

Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich,
Privatdozent für Pharmakochemie an der Kgl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Wie bekannt, bezeichnet man als „eigentliche Drogen [2]“ alle diejenigen Rohprodukte, welche getrocknete Pflanzenteile oder Pflanzenextrakte darstellen und als Ausgangsmaterial verschiedener wichtiger, jetzt in der Technik und in der Großindustrie hergestellter pharmazeutisch-medizinischer Zubereitungen und Präparate dienen. Daß die Drogen nur mehr als sekundäre, ja tertiäre und quartäre Produkte in die Hände der Fabrikanten kommen, liegt in den bei der Gewinnung stets stattfindenden, zum Teil unbeabsichtigten, zum Teil beabsichtigten chemischen Vorgängen [3]. Die weitere Folge hiervon ist, daß die Drogen stets — schon in Rücksicht auf die verschiedene Bodenbeschaffenheit — wechselnd zusammengesetzt und somit Untersuchungsmethoden für ihre Zusammensetzung und Wertbestimmung notwendig geworden sind. Ebenso wie bei den Harzen, so sind auch hier die durch die Untersuchungsmethoden resultierenden Werte nur durch Grenzzahlen nach oben und unten auszudrücken. Wenn auch die Pharmakochemie große Fortschritte zu verzeichnen hat, so sind wir doch bei vielen Drogen noch nicht einmal so weit, ihre Bestandteile — wirksame und unwirksame — zu kennen, geschweige ihre wirksamen Prinzipien quantitativ bestimmen zu können. Selbst dort, wo wir, wie bei den alkaloidhaltigen Drogen, die Alkaloide kennen und quantitativ bestimmen können, muß bedacht und in Erwägung gezogen werden, daß ein gewisser Gehalt z. B. an Alkaloid noch keine alleinige Gewährleistung für die gute Beschaffenheit und Reinheit der Droge ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den aus den Drogen hergestellten „galenischen Präparaten“, für die wir aber zahlreiche andere analytische Anhaltspunkte aus der Praxis gewonnen haben. Ausgeschlossen wurden an dieser Stelle die Drogen im „weiteren Sinn“ (nicht pflanzlichen Ursprungs) und die Drogen und Präparate,

---

[1]) Das neue D. A. V. sagt für galen. Präparate pharmazeutische Zubereitungen.

[2]) Die Schreibweise „Droge“, nicht „Drogue“ ist die einzig richtige; vgl. Note 3.

[3]) Vgl. hierzu K. Dieterich, „Über die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung der Drogen“, Helfenberger Annalen 1896, S. 9—20.

welche im Deutschen Arzneibuch eine ausführliche quantitative Prüfung erfahren, so daß auch die Beurteilung derselben vom pharmazeutisch-technischen Standpunkt als mit ersterem übereinstimmend bezeichnet werden kann. Weiterhin wurden von Drogen im weiteren Sinn (richtiger als Rohstoffe zu bezeichnen) die Fette Öle, Wachse, Paraffine, Ceresine ausgeschlossen, da dieselben in diesem Werk an anderer Stelle ausführlich behandelt sind.

Von den zahlreichen Drogen, welche heute technisch im Großbetrieb verarbeitet werden, konnten natürlich in Rücksicht auf den Platz nur die wichtigsten aufgenommen werden. Die bisher erhaltenen Grenzwerte und Anforderungen entsprechen den Erfahrungen, welche in zahlreichen Werken der pharmazeutischen Chemie und Pharmakochemie niedergelegt sind [1]).

A. Drogen.

Catechu (Gambir)

(nach K. Dieterich u. d. D. A. V.).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man 3 g Gambir mit 25 ccm wässeriger Normalkalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Benzin vom spez. Gew. 0,700 bei 15° C und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider Schichten das Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluoreszenz (Gambir-Fluorescin).

Versetzt man die verdünnte weingeistige Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv grüne länger bleibende Färbung ein.

b) Pflanzenrückstände. Kocht man 20 Teile Gambir mit 200 Teilen Weingeist aus, so darf der bei 100° C getrocknete Rückstand nicht mehr als 6 Teile = 30 Proz. betragen.

c) Aschebestimmung. 1 g Gambir verascht man vorsichtig und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsikkator konstantes Gewicht eingetreten ist. Die Asche darf 6 Proz. nicht überschreiten.

d) Prüfung nach dem D. A. V.

Grenzwerte: Pflanzliche Rückstände: höchstens 30 Proz.
Asche: - 6 -

Anforderungen: Soll obige sub a) angegebene Reaktion zeigen, obigen Grenzwerten und dem D. A. V. entsprechen.

---

[1]) Eugen Dieterich, I. Dezennium d. Helfenberger Annalen (Jul. Springer). — Karl Dieterich, Helfenberger Annalen, 1896 und 97, weiterhin 1900, 1901, 1902, 1903, 1904 weiterhin: „Wertbestimmung der galenischen Präparate", Pharm. Zentralhalle 1909, Nr. 25 und 36. — E. Schmidt, Pharmaz. Chemie, V. Aufl. (Fr. Vieweg & Sohn). — H. Beckurts, Analytische Chemie f. Apoth. (Ferd. Enke). — Fischer-Hartwich-Kommentar zum D. A. IV. — Fischer-Hartwich, Handbuch der pharm. Praxis. — Schneider-Süß, Jehn-Crato, Handkommentar zum D. A. IV. — Geschäftsberichte von E. Merck, Gehe & Co. und Caesar und Loretz. — O. Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

Catechu (Pegu)

(nach K. Dieterich u. d. D. A. V.).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man Pegu-Catechu in verdünnter weingeistiger Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine rasch in braun übergehende Grünfärbung und ein mit Alkalien blauviolett werdender Niederschlag auf.

Die Fluoreszenzreaktion des Gambir zeigt Pegu-Catechu nicht.

b) Pflanzenrückstände. Die Pflanzenrückstände, nach dem oben unter Gambir angegebenen Verfahren bestimmt, dürfen 30 Proz. nicht übersteigen.

c) Aschebestimmung. Wie oben unter Gambir angegeben, ausgeführt, gebe Pegu-Catechu nicht mehr als 6 Proz. Asche.

d) Prüfung nach dem D. A. V.

Grenzwerte: Pflanzliche Rückstände: höchstens 30 Proz.
Asche: - 6 -

Anforderungen: Soll die Gambirreaktion nicht geben, im übrigen obigen Grenzwerten und dem D. A. V. entsprechen.

Colla Piscium (Hausenblase)

(nach K. Dieterich).

a) Vorbereitung des Materials. Diejenigen Hausenblasen, welche eine Zerkleinerung mit der Hand unter Verwendung von Schere, Messer usw. zulassen, werden in ½ cm breite Streifen und diese wieder in ½ cm große Quadrate geschnitten. Diejenigen Hausenblasen, welche sehr hart sind und auf diese Weise nicht zerkleinert werden können, werden am besten auf einer Mühle in ein Pulver verwandelt, welches möglichst grob ist, da bei der Herstellung eines feineren oder gar feinen Pulvers die spätere Filtration außerordentlich erschwert wird.

b) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. Ungefähr 5 g der wie oben zerkleinerten Fischblasen werden im Trockenschrank bei 100—105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

c) Bestimmung des Aschegehaltes. Die von der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes verbleibenden, vollkommen ausgetrockneten Fischblasen werden unter Verwendung einer kleinen Flamme unter einem gut funktionierenden Abzug so lange erhitzt, bis das Ausstoßen der dicken Dämpfe, welche nach verbranntem Horn riechen, und das starke Aufblähen des Untersuchungsmaterials aufgehört haben. Auch muß möglichst vermieden werden, daß die Hausenblase selbst anbrennt, damit nach einer gewissen Zeit eine verhältnismäßig leicht verbrennliche braunschwarze Kohle zurückbleibt, die dann bei Verwendung einer größeren Flamme unter eventuell einmaligem Befeuchten mit Wasser vollkommen und schnell zu einer hellbraunen Asche verbrannt werden kann.

d) Bestimmung des Kaliumcarbonatgehaltes in der Asche. Der bei der Aschebestimmung verbleibende Glührückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, auf ein kleines glattes Filter gebracht und hier mit etwa 75—100 ccm siedendem, destillierten Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit ein wenig Tropäolin oder Methylorange versetzt und mit $^1/_{10}$ N HCl titriert. Man berechnet dann auf Kaliumcarbonat in der Substanz oder in 100 Asche.

e) Bestimmung der in siedendem Wasser löslichen und unlöslichen Anteile. 10 g der zerkleinerten Hausenblasen werden, da Bechergläser ausgeschlossen sind, in einem hohen Emailtopf (am besten eignen sich Email-Liter-Mensuren mit Ausguß mit innen tadellos erhaltener Emaille) mit etwa 500 g kaltem Wasser übergossen und auf einem Dampf- oder Wasserbad so lange stehen gelassen, bis die Hausenblase größtenteils schwimmt und dadurch ein späteres Anbrennen auf dem Boden des Emailtopfes ausgeschlossen ist.

Hierauf wird auf freier Flamme zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis das zuerst auftretende, überaus heftige Schäumen aufgehört bzw. nachgelassen hat. Der Schaum setzt sich, vermischt mit den in der Hausenblase befindlichen Unreinigkeiten, beim Abdampfen sehr fest an die Gefäßwandung an. Ist dies geschehen, werden 400 ccm heißes destilliertes Wasser zugesetzt und auf freier Flamme auf etwa 300 ccm eingedampft. Hausenblasenstückchen, die sich etwa an der Gefäßwandung ansetzen, werden von Zeit zu Zeit immer wieder vermittelst Glasstabes in die siedende Flüssigkeit hinabgestoßen. Man nimmt hierauf vom Feuer, stellt auf ein Dampfbad und läßt gut absetzen; hierauf wird möglichst vollständig in einen graduierten Literkolben dekantiert. Nun werden von neuem etwa 800 g siedendes Wasser aufgegossen, wieder über freier Flamme erhitzt, jetzt aber bis auf etwa 200 g eingedampft; man läßt absetzen und dekantiert. Dies wird im ganzen 3—4 mal wiederholt, so daß etwa $^9/_{10}$ des Literkolbens gefüllt sind. Der Literkolben bleibt, besonders in warmer Jahreszeit, während der ganzen Prozedur in einem Dampf- oder Wasserbad heiß stehen, um ein Verderben der Hausenblasenlösung zu verhüten. Die zum Auskochen benützte Mensur wird vermittelst eines mit Gummi überzogenen Glasstabes und etwas Wasser von allen anhängenden Hausenblasenteilchen gereinigt und der gesamte Rückstand schließlich ebenfalls in den Literkolben gespült. Man kühlt auf 15° C ab, füllt bis zur Marke auf, schüttelt tüchtig durch und filtriert. Von dem meistens schwach oder stärker opalisierenden Filtrat werden 50—100 ccm in gewogener Schale eingedampft, ebenfalls bei 100—105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und der Rückstand auf Prozente der in siedendem Wasser löslichen Anteile umgerechnet. Die Summe dieser Prozente und derjenigen des Feuchtigkeitsgehaltes geben, von 100 subtrahiert, die Prozente der in siedendem Wasser unlöslichen Anteile der Hausenblase.

f) Quellungszahl und Gelatinierfähigkeit. Zur Bestimmung der Quellungszahl werden 10 g der Fischblase ebenfalls in einer tarierten emaillierten Liter-Mensur mit 800 g heißem Wasser übergossen und

unter häufigem Umrühren mit einem gleich mitgewogenen Glasstab im Dampfbad bis auf etwa 510 g eingedampft. Ist nach völligem Erkalten kein Gelatinieren eingetreten, so dampft man noch 50—100 g Wasser im Dampfbad ab und läßt wieder erkalten. Ist auf diese Weise der Punkt ermittelt, bei dem sich noch eine Gallerte bildet, so wird das Ganze gewogen.

Wird das Gewicht z. B. zu 370 g festgestellt, so beträgt die Gelatinierfähigkeit noch 1 : 36 oder die Quellungszahl ist 36.

Da nach angestellten Versuchen die Gelatinierfähigkeit durch Erhitzen über freiem Feuer zum Sieden und weiteres Eindampfen leidet, so ist hierbei nur das Dampfbad, also eine unter 100° C liegende Temperatur anzuwenden.

g) Fettbestimmung. 10 g der zerkleinerten Hausenblasen werden in einer Patrone im Soxhletschen Extraktionsapparat 3 Stunden mit Äther von 0,720 spez. Gewicht extrahiert. Der Inhalt des vorher genau tarierten Extraktionskolbens wird abgedampft und kurze Zeit bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Inhalt der Patrone wird ebenfalls getrocknet und, nachdem sämtlicher Äther verdunstet ist, zur Glutinbestimmung verwendet.

h) Collagenbestimmung. Die löslichen plus unlöslichen Anteile minus Fett ergeben den Gehalt an Collagen.

i) Rohglutinbestimmung. Der getrocknete Patroneninhalt, welcher von der Fettbestimmung resultiert, enthält das sogenannte Collagen, d. h. das reine fettfreie leimgebende Gewebe, welches zur Glutinbestimmung wie folgt verwendet wird: In derselben Weise, wie die Bestimmung der löslichen Anteile in siedendem Wasser vorgenommen wird (vgl. e), wird der Patroneninhalt mit siedendem Wasser vollständig erschöpft. Von dem schließlich erhaltenen Filtrat werden 500 ccm = 5 g entfetteter Hausenblase, d. h. Collagen, in einem genau gewogenen Becherglas auf etwa 50 g eingedampft; man versetzt die noch warme Lösung mit 200—300 ccm absolutem Alkohol, welchen man in dünnem Strahl und allmählich zusetzt, und läßt die auf diese Weise erhaltene Fällung mindestens 12 Stunden, jedenfalls so lange stehen, bis die über der Fällung befindliche Flüssigkeit vollkommen geklärt ist. Zur Vorsicht wird, trotzdem das Glutin gewöhnlich als überaus zähe, weiße, an der Oberfläche weiß irisierende Masse ausfällt, durch ein kleines gewogenes Filter filtriert und das Filtrat mit dem zum Abwaschen des Glutins und Auswaschen des Filters benützten Alkohol in einer gewogenen Schale eingedampft, getrocknet und gewogen (durch Alkohol nicht fällbare Extraktivstoffe). Becherglas und Filter werden ebenfalls bei 100° getrocknet und gewogen und als Glutin berechnet.

Hierzu sei bemerkt, daß bei der technischen Darstellung des Glutins gewöhnlich vor der Entfettung auch eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure stattfindet, um die anorganischen Bestandteile zu entfernen. Es kann diese Vorschrift für die quantitative Glutinbestimmung in der Hausenblase deshalb nicht in Anwendung kommen, weil außer den

anorganischen Substanzen auch noch andere Bestandteile mit gelöst werden, und die Einwirkung der Salzsäure für analytische Zwecke eine zu starke ist. Um über die eventuellen geringen Anteile an anorganischen Substanzen Aufschluß zu erhalten, sind auch vom Glutin Aschebestimmungen vorzunehmen.

k) Bestimmung der Reaktion bezw. Säurezahl. Ergibt die Prüfung des bei der Ermittelung der löslichen Anteile gewonnenen Filtrates mit empfindlichem Lackmuspapier eine deutliche saure Reaktion, dann wird die Säurezahl der Hausenblasenlösung dergestalt bestimmt, daß man 2 g Hausenblase in einem Maßkolben von 200 ccm etwa 3 Stunden lang im Dampfbad mit 100—150 ccm destilliertem Wasser erhitzt, dann über freier Flamme einmal aufkocht, erkalten läßt, auffüllt und nach dem Durchschütteln filtriert. 50 ccm des Filtrates werden mit $^1/_{10}$ N wässeriger Kalilauge und Phenolphtalein bis zur Rotfärbung titriert.

l) Bestimmung der Jodabsorptionszahl[1]). Da die Hausenblasen zu den Albuminoiden, also den eiweißähnlichen Körpern gehören, so ist auch wie beim Eiweiß selbst die Aufnahmefähigkeit für Jod zu ihrer Identifizierung und dem Nachweis von Verfälschungen heranzuziehen. Die Bestimmung der Jodabsorptionszahl gestaltet sich wie folgt:

50 ccm von dem Filtrat, wie es zur Bestimmung der Säurezahl verwendet worden ist, oder von dem Filtrat bei der Bestimmung der löslichen Anteile, entsprechend 0,5 g Hausenblase, werden mit 20 ccm $^1/_{10}$ N Jodjodkaliumlösung versetzt, umgeschüttelt und 24 Stunden in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche von 500—750 ccm Inhalt hingestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ N Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator zurücktitriert; die verbrauchten Kubikzentimeter, mit 0,012697 und 200 multipliziert, ergeben die Jodabsorptionszahl.

m) Prüfung auf Schwefel. Auch die Prüfung auf Schwefel ist wichtig, weil vielfach die Hausenblasen künstlich mit schwefliger Säure gebleicht werden, und eine derartige Ware meist nicht so gut ist wie eine auf natürliche Weise gewonnene Ware. Man schmilzt mit Salpeter und Natriumcarbonat und prüft den wässerigen Auszug der Schmelze in bekannter Weise auf Schwefelsäure.

n) Prüfung auf Stärkegehalt. Auch die Stärkeprüfung muß als Identitätsreaktion dienen; reine Hausenblase gibt keine Stärkereaktion, während Kunstprodukte eine solche geben können. Die wässerige Lösung wird mit Jodjodkaliumlösung versetzt. Reine Hausenblase zeigt eine rötlichbraune, keine blaue Färbung.

o) Bestimmung der optischen Drehung der Glutinlösung. Die wässerige Glutinlösung ist linksdrehend; auch die optische Drehung ist als Identitätsnachweis einer natürlichen Hausenblase festzustellen.

---

[1]) Vgl. K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1897, S. 1—29.

Übersicht über die analytischen Werte der von K. Dieterich untersuchten Hausenblasen [1]).

	Russische (Saliansky, Beluga, Samovy)	Chinesische	Amerikanische (Brasilien, Venezuela, Marakaibo und Abfälle)	Verfälschte Saliansky (mit Leim getränkt)
Feuchtigkeitsgehalt . .	13—20%	11—17%	13—18%	16%
Aschegehalt	0,5—1,7%	0,9—2,3%	1—3,7%	0,6%
K_2CO_3 in der Asche, auf 100 Asche berechnet	8—33%	32—53%	6—37%	72%!
Lösliche Anteile . . .	65—81%	68—86%	59—75%	82%
Unlösliche Anteile . .	1—19%	2—15%	9—25%	1,5%
Quellungszahl	0—49	14—25	16—55	25
Fettgehalt	0,1—1,2%	0,1—1,2%	0,1—0,8%	0,3%
Collagengehalt	79—85%	81—88%	80—87%	83%!
Rohglutingehalt	66—82%	69—74%	66—75%	82%!
Säurezahl	0—6,0	0	0—2,76	3,8!
Jodabsorptionszahl . .	19—45	39—46	30—47	37
Aschegehalt vom Rohglutin	0,4—0,7%	0,67%	0,4—0,7%	0,4—0,7%
Optische Drehung vom Rohglutin	links	links	links	links
Prüfung auf Schwefel .	positiv	positiv	positiv	positiv
Preis per Kilo	4—18 M	2—11 M	1—4½ M	—

Opium

(nach E. Dieterich u. dem D. A. V.).

a) Wassergehalt. Man trocknet 2 g Opium im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) Aschebestimmung. Man verascht das getrocknete Opium und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Morphinbestimmung. 6 g feines Opiumpulver reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 54 g Gesamtgewicht.

Man läßt unter öfterem Schütteln nur ¼ Stunde lang stehen und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig.

Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, gießt die Essigätherschicht

[1]) Die Werte sind abgerundet.

vorsichtig und soweit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgießen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g essigäthergesättigtem Wasser nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C, bringt den Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

d) Mikroskopische Prüfung insbesondere auf Stärke.

e) Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V. mit der Erweiterung, das erhaltene Morphin sowohl titrimetrisch wie gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Grenzwerte:	Wassergehalt:	7,35—24,13 Proz.
	Asche:	3,55— 5,49 -
	wässeriges Extrakt:	45,00—45,25 -
	Morphin:	9,98—15,82 -

Anforderungen: Soll, vorher bei 60° C getrocknet, nicht unter 12 Proz. Morphin haben, sonst dem Arzneibuch entsprechen.

Über seltene Opiumsorten und ihre analytische Untersuchung (über 100 Sorten) vgl. die ausführliche Arbeit von E. Dieterich, I. Dezennium der Helfenberger Annalen, S. 191 u. ff.

Secale cornutum — Mutterkorn.

a) Extraktbestimmung. 10 g der fein zerstoßenen Droge überschüttet man mit 100 ccm Wasser, läßt 24 Stunden verschlossen stehen und filtriert. 20 ccm des klaren Filtrats dampft man in einem tarierten Porzellanschälchen zur Trockne ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht. Das erhaltene Gewicht des trockenen Extrakts, mit 50 multipliziert, gibt den Gehalt der Droge an trockenem, mit Wasser bereiteten Extrakt in Prozenten an.

b) Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 25 g trockenes Mutterkornpulver bringt man in ein unten mit Watte verschlossenes Extraktionsrohr, bedeckt es mit einem Wattebäuschchen und extrahiert mit Petroläther. Wenn der Petroläther nichts mehr aufnimmt, trocknet man das Drogenpulver bei gelinder Wärme völlig aus, bringt es in ein tariertes, trockenes Medizinglas von 250 ccm Inhalt, übergießt es mit 100 g Äther und nach 10 Minuten mit einer Magnesiamilch, welche man durch Anschütteln von 1 g gebrannter Magnesia mit 20 ccm Wasser im Reagenzglas bereitet hat. Das Ganze schüttelt man anhaltend und kräftig, bis sich das Mutterkorn zusammenballt und die Lösung klar wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, worauf man 80 g = 20 g Droge der ätherischen Lösung abgießt. In einem Scheidetrichter schüttelt man diese Lösung dreimal mit 25, 15 und 10 ccm ½ proz. Salzsäure aus. Sollte das drei-

malige Ausschütteln noch nicht genügt haben, so schüttelt man noch ein- oder zweimal mit 10 ccm ½proz. Salzsäure aus. Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äther und überschüssigem Ammoniak geschüttelt und dieses Ausschütteln noch zweimal mit weniger Äther wiederholt. Den Äther destilliert man aus einem gewogenen Kolben ab, nimmt den Rückstand noch zweimal mit wenig Äther auf, läßt denselben wegkochen, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt.

Grenzwerte: Extrakt: 12,50—17,84 Proz.
Alkaloid: 0,1 — 0,34 -

Anforderungen: Mutterkorn schmeckt fade und soll, mit 10 Teilen heißem Wasser übergossen, den ihm eigentümlichen, aber weder einen ammoniakalischen noch ranzigen Geruch entwickeln. Es soll möglichst hohen Extrakt- und Alkaloidgehalt haben.

Vegetabilien.

E. Dieterich hat 1893 zum ersten Male damit begonnen, alle Vegetabilien, welche zur Extraktfabrikation dienen sollten, vorher auf ihre Extraktausbeuten zu untersuchen.

Die Prüfung der Vegetabilien nach dieser Richtung hin ist bis auf den heutigen Tag ausgeübt worden, und an den diesbezüglichen Untersuchungsmethoden ist im Laufe der Jahre wenig oder nichts geändert worden.

Daß die Vegetabilienprüfung sehr notwendig war, haben die Erfahrungen ergeben; manche vegetabilische Drogen erfuhren sehr große Preissteigerungen, die Qualität derselben aber ging ständig zurück.

Für die Verarbeitung muß auch entsprechend dem Zweck die Untersuchungsmethode „individuell" sein. H. Mix und K. Dieterich haben es sich daher zur Aufgabe gestellt, unter Schaffung von neuen Prüfungsmethoden sämtliche vegetabilischen Drogen zu untersuchen, und zwar immer in Rücksicht auf das daraus herzustellende Präparat.

Da, wo offizinelle Präparate hergestellt werden, kann man sich mit der Prüfungsmethode an die betreffenden Herstellungsvorschriften des jeweiligen Arzneibuchs anlehnen, sonst wurden die Herstellungsvorschriften, welche das Dieterichsche Manual gibt, als Grundidee der Prüfungsmethode genommen.

Selbstverständlich müssen alle Prüfungsvorschriften verhältnismäßig einfach gestaltet werden und ziemlich schnell auszuführen sein. Die Extraktion der Drogen wird — es handelt sich bei der Untersuchung stets nur um Vergleichswerte, nicht um genaue Ausbeuteziffern für die Fabrikation — natürlich nur einmal ausgeführt und darf nicht länger als 24 Stunden dauern, so daß mit Auspressen, Filtrieren, Eindampfen und Trocknen bis zum konstanten Gewicht höchstens 48 bis 60 Stunden vergehen. In den meisten Fällen werden Drogen im Handel nur auf kurze Zeit angeboten oder steigen tagtäglich im Preise, so daß es sehr oft vorkommt, daß Vegetabilien, nachdem dieselben untersucht und für gut und preiswert befunden worden sind, schon verkauft und entweder überhaupt nicht mehr oder nur aus zweiter Hand entsprechend teurer zu haben sind.

Ein Beispiel für eine vegetabilische Droge, welche, obgleich dem D. A. V. entsprechend, doch nicht immer Präparate ergibt, welche die Anforderungen des D. A. V. erfüllen, ist z. B. die Chinarinde.

Die Erfahrung zeigt, daß Chinarinden, welche, obgleich dieselben in ihrem Äußeren, ihren pharmakognostischen Merkmalen und den Anforderungen des D. A. V. an Alkaloidgehalt usw., dem Arzneibuch also vollständig entsprechen, doch trotz vorschriftsmäßiger Bereitung z. B. der Tinkturen Präparate ergeben, welche in der Farbe viel zu hell sind und vom erfahrenen Apotheker, welcher gewöhnt ist, seine Chinatinktur nach Farbe, Geschmack, Geruch und Aussehen zu beurteilen, beanstandet werden müssen.

Da nun das D. A. V. meist nur Farbe, Geruch und Geschmack einer Tinktur vorschreibt, die Wirksamkeit aber ebenso gefordert werden muß, so ist — z. B. bei Herstellung von Chinatinktur, die die geforderte Farbe, Geruch und Geschmack gleichzeitig mit voller Wirksamkeit verbindet — für die Fabriken oft die Notwendigkeit geschaffen, nach zwei Richtungen hin zu analysieren und zu fabrizieren. Es muß also für eine allen Anforderungen entsprechende Chinatinktur einerseits eine Rinde verwendet werden, die zwar alkaloidarm sein kann, aber extrakt- und farbstoffreich (um dem D. A. V. als Tinktur zu genügen), und andererseits eine Rinde verarbeitet werden, die genügend Alkaloide besitzt, um eine noch wirksame Tinktur zu gewährleisten. Die Fabriken, die die Tinkturen und die Vegetabilien, welche hierzu verwendet werden, nach diesen beiden Richtungen hin herstellen resp. verarbeiten, dürfen Anspruch darauf machen, auf wissenschaftlicher Grundlage zu arbeiten. Daß das D. A. IV mit seinen nur äußerlichen Anforderungen nicht auf der Höhe war, ist eine Tatsache, die eben die unbedingte Notwendigkeit einer „individuellen“ Prüfung beweist. Das D. A. V. nimmt mit wenigen Ausnahmen von einer eingehenden Prüfung auch Abstand.

Es ist nicht zu bestreiten, daß z. B. die meisten Chinatinkturen des Handels trotz ihrer dunklen dem D. A. IV entsprechenden Farbe von geringer Wirkung sind, weil sie wohl aus extraktreicher, aber alkaloidarmer billiger Rinde hergestellt wurden. Es wäre sonst auch direkt unmöglich, daß trotz des hohen Preises für versteuerten Spiritus und der allenthalben zum Teil sehr gestiegenen Preise für Drogen im Handel Präparate (Tinkturen und Extrakte) existieren, welche billiger sind als die dazu benötigten Rohmaterialien.

Zur Lösung der Aufgabe der „individuellen Vegetabilienuntersuchung“ sei mit Radix Senegae begonnen. Wenn auch die erhaltenen Werte bei den verschiedenen Methoden nicht so stark wechselnd sind wie bei anderen Vegetabilien, so ist doch gerade diese Wurzel gewählt worden, weil Radix Senegae je nach Güte 110—180—220 M p. % kg gekostet hat, später im Preise bis auf 300—390—460 M stieg, schließlich aber für grobes Pulver 625 M, für naturelle Wurzel 650 bis 720 M und für geschnittene Ware 835—900 M verlangt werden.

Rad. Senegae (grobes Pulver).

1. Zur Bereitung von Sirup:
   10 g Wurzel, extrahiert mit 100 ccm eines Gemisches von 1 Teil Weingeist von 90 Proz. und 3 Teilen Wasser . . . . 23,19—23,34 Proz. bei 100° C getr. Extrakt.

Die Ausführung dieser Extraktion ist genau bei Blüten unter II beschrieben.

2. Zur Bereitung von Extrakt:
   10 g Wurzel, extrahiert mit 100 ccm eines Gemisches von 2 Teilen Weingeist von 90 Proz. und 3 Teilen Wasser . . . . 26,29—26,69 Proz. bei 100° C getr. Extrakt.

3. Zur Bereitung von Fluidextrakt:
   10 g Wurzel, extrahiert mit 100 ccm eines Gemisches von 2 Teilen Weingeist von 90 Proz. und 1 Teil Wasser . . . . 26,06—26,73 Proz. „

4. Zur Bereitung von Dauerextrakt:
   a) untersucht durch kaltes Ausziehen:
      10 g Wurzel, extrahiert mit 100 g kaltem Wasser . . . . 22,40—22,76 Proz. „
   b) untersucht durch heißes Ausziehen:
      10 g Wurzel wurden mit 100 g heißem Wasser 1/4 Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt, dann 24 Stunden kalt stehen gelassen, Wassergewicht ergänzt usw. . . . . 25,03—25,21 Proz. „

Die Unterschiede in den einzelnen Methoden zeigen zur Genüge, daß für einen bestimmten Zweck auch die Untersuchungsmethode eine besondere sein muß, d. h. daß auch bei der Vegetabilienanalyse individualisiert werden muß, und daß für fabrikatorische Zwecke die Untersuchungsmethode auch mit der Fabrikationsmethode Hand in Hand gehen soll, wobei das Endprodukt berücksichtigt werden muß.

Die Analyse unter diesen neuen Gesichtspunkten dürfte nicht nur willkommene Daten für die Kenntnis der Drogen liefern, sondern auch für rationelle pharmazeutische Herstellungsmethoden der Präparate von Einfluß und Nutzen sein.

Alle Vegetabilien unterliegen selbstverständlich den Prüfungen nach den Vorschriften des D. A. V. bezw. des Ergänzungsbuches des Deutschen Apothekervereins zum D. A. IV.

I. Blätter.

Die allgemeine Methode, nach welcher man die Blätter untersucht, ist die, daß man das durch Wasser lösliche Extrakt feststellt. Man verfährt folgendermaßen:

a) Extraktgehalt. 10 g fein zerschnittene Blätter übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser, erhitzt noch 10—15 Minuten im siedenden Wasserbad und läßt noch 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt hat, filtriert man. 20 ccm Filtrat = 2 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet so lange bei 100° C, bis konstantes Gewicht eingetreten ist; man berechnet dann auf Prozente.

b) Prüfung nach dem Arzneibuch. Bei denjenigen Blättern, welche offizinell sind, führt man auch diese Prüfung aus.

Etwas anders in der Ausführung gestaltet sich die Untersuchung von Folia Belladonnae, Cocae, Digitalis, Sennae und Folia Trifolii.

Folia Belladonnae — Tollkirschenblätter.

Atropinbestimmung (nach C. C. Keller).

25 g gepulverte Belladonnablätter bringt man in ein verschließbares Glas von 150 ccm Inhalt, übergießt mit 100 g Äther und 25 g Chloroform, fügt nach 15 Minuten 10 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt mehrmals kräftig durch. Nach einer halben Stunde fügt man 50 g Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf gießt man 100 g des klaren Äther-Chloroformauszuges (= 20 g Belladonnablätter) ab und schüttelt in einem Scheidetrichter zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter Salzsäure ($\frac{1}{2}$ proz.) aus. Die saure wässerige Lösung wird wieder in einen Scheidetrichter gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 40 ccm einer Mischung von 3 Teilen Chloroform und 2 Teilen Äther ausgeschüttelt. Die Chloroform-Ätherlösung wird in einem Erlenmeyerkolben von Äther und Chloroform befreit, der Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit 75 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure versetzt und mit Kochenilletinktur und $^1/_{100}$ N.-Kalilauge zurücktitriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure = 0,0280 Atropin.

Grenzwerte: Trocknes, wässeriges Extrakt: 23,90—32,90 Proz.
Hyoscyamin: mindestens 0,3 -

Folia Cocae — Kokablätter.

Kokainbestimmung (nach C. C. Keller).

12 g gepulverte Kokablätter übergießt man in einem verschließbaren 150 g Glas mit 120 g Äther, fügt nach 15 Minuten 10 ccm Ammoniak hinzu und schüttelt öfters kräftig um. Nach einer halben Stunde gibt man 20 ccm Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf gießt man 100 g der dunkelgrünen ätherischen Lösung (= 10 g Blätter) ab und läßt sie kurze Zeit stehen; hierbei scheidet sich eine geringe Menge

des feinsten Drogenpulvers mit Wassertröpfchen am Boden des Glases ab; die klare Lösung bringt man nun in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter ½ proz. Salzsäure aus. Die saure, wässerige Lösung wird im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und 2 mal mit je 40 ccm Äther ausgeschüttelt. Die klare, ätherische Lösung wird in einem tarierten Kölbchen abdestilliert und der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Grenzwerte: ca. 1 Proz. Kokain.

Folia Digitalis — Fingerhutblätter.

Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man erschöpft die Digitalisblätter vollkommen mit Weingeist von 70 Proz. im Extraktionsapparat oder durch Perkolation; die völlig eingetretene Erschöpfung wird dadurch konstatiert, daß man 3—4 ccm des Perkolates verdunstet, den Rückstand mit ca. 3 ccm Wasser und zwei Tropfen verdünnter Salzsäure aufnimmt und das Filtrat mit Tanninlösung versetzt; es darf keine nennenswerte Trübung eintreten.

Das ganze Perkolat wird nunmehr in einer Porzellanschale im Wasserbade unter fleißigem Rühren auf ca. 25 g eingedampft, um den Alkohol zu entfernen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, in ein Glas von 250 g Inhalt gespült und das Gesamtgewicht auf 222 g gebracht; zu dieser trüben Extraktlösung setzt man 25 g Bleiessig, worauf ein reichlicher Niederschlag entsteht. Man bewirkt durch sanftes Umschwenken gleichmäßige Mischung, vermeide aber heftiges Schütteln, da sonst starke Schaumbildung eintritt, welche die nachfolgende Filtration bedeutend erschwert. Der sehr voluminöse Niederschlag wiegt ausgewaschen und getrocknet doch nur ca. 7 g, so daß 12 g der Flüssigkeit 1 g Digitalis entsprechen. Man gibt die dickliche Mischung auf ein Filter von ca. 18 cm Durchmesser und läßt 132 g abfließen; zu dem klaren, blaßgelb gefärbten Filtrate gibt man eine Lösung von 5 g Natriumsulfat in 7 g Wasser, um das überschüssige Blei auszufällen. Nimmt man die Fällung in einem Erlenmeyerkolben vor, den man nach einiger Zeit in schiefe Lage bringt, so setzt sich das Bleisulfat im Winkel der Kolbenwandungen ab, so daß man nach Verlauf von 4—5 Stunden 130 g der Flüssigkeit (entsprechend 10 g Digitalis) vollkommen klar abgießen und das mißliche Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages umgehen kann. Die Flüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter und setzt 2 ccm Ammoniak (10proz.) hinzu, worauf eine etwas dunklere Färbung eintritt. doch muß die Lösung absolut klar bleiben, der Bleigehalt demnach bis auf minimale Spuren entfernt sein. da sich sonst beim Ausschütteln Emulsionsbildung einstellen würde. Man schüttelt nunmehr 4—5 mal mit je 30 ccm Chloroform aus. Die vereinigten, wenig trüben Ausschüttelungen gießt man durch ein doppeltes, mit Chloroform getränktes Faltenfilter von 8—9 cm Durchmesser, wodurch die Flüssigkeit krystallklar erhalten wird. Das Chloroform wird im Wasserbade aus einem tarierten Erlen-

meyerkölbchen abdestilliert, wobei das Digitoxin als gelber Firnis zurückbleibt. Schüttelt man es nicht aus alkalischer, sondern aus saurer Lösung aus, so erhält man das Digitoxin in viel weniger reinem Zustande.

Das Roh-Digitoxin enthält geringe Mengen von Fett und namentlich die Riechstoffe der Digitalis und bedarf daher einer Reinigung. Man löst den Rückstand in 3 g Chloroform und setzt 7 g Äther und 50 g Petroläther hinzu, worauf das Digitoxin in weißen Flocken ausfällt, die sich rasch absetzen, während die Flüssigkeit durch kräftiges Schütteln vollkommen klar wird. Um den Niederschlag zur Wägung zu bringen, kann auf verschiedene Weise vorgegangen werden.

Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Faltenfilter und spült Kölbchen und Filter mit etwas Petroläther nach, wobei man das Trichterchen mit einem Uhrglase bedeckt hält. Nachdem der Petroläther abgeflossen, setzt man den Trichter wieder auf das Kölbchen, an dessen Wandungen ein Teil des Digitoxins haften geblieben ist, und bringt den noch feuchten Filterinhalt wieder in Lösung, indem man ihn mit heißem absoluten Alkohol übergießt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit ca. 5 ccm Äther übergossen, den man im Wasserbade wegkochen läßt, wobei der Firnis teilweise in krystallinische Form übergeht. Der Rückstand wird im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Ein anderer Modus ist folgender: Man bringt das Kölbchen mit dem ausgefällten Digitoxin in schiefe Stellung und läßt es einige Stunden ruhig stehen, bis sich die Flöckchen gut abgesetzt haben, worauf der Petroläther, soweit es ohne Verlust irgend möglich ist, abgegossen wird. Der im Kölbchen verbleibende Rest wird gewogen und hierauf bei gelinder Wärme verdunstet; am besten indem man vermittelst eines kleinen Handgebläses einen warmen Luftstrom in das Kölbchen führt. Man hüte sich davor, das Kölbchen auf ein heißes Wasserbad zu stellen, weil sonst der Inhalt mit explosiver Heftigkeit herausgeschleudert würde. Das Digitoxin hinterbleibt als weißes Pulver und kann nun gewogen werden, wobei jedoch eine Korrektur anzubringen ist. Angenommen, das Roh-Digitoxin wog 0,062 g, das gereinigte 0,048 g, der abgegossene Petroläther 50 g, der zum Verdunsten gebrachte Rest 10 g, so enthielt letzterer noch 0,0028 g verunreinigende Stoffe. Das gereinigte Digitoxin berechnet sich daher zu 0,048 — 0,0028 = 0,0452 g oder 0,452 Proz.

Extraktbestimmung: Bestimmung des wässerigen Extraktes auf kaltem Wege, wie unter Secale cornutum angegeben.

Grenzwerte: Digitoxingehalt: 0,26—0,62 Proz.
Trockenes, wässeriges Extrakt bis 36 -

Folia Sennae Alexandrinae — Alexandriner Sennesblätter.

Extraktbestimmung: Wie in der Einleitung zu Blätter unter I im Verhältnis 10 : 200.

Folia Stramonii — Stechapfelblätter.

Extraktbestimmung: Je nach der Verwendungsweise der Blätter zur Herstellung von Tinktur (1), Öl (2) oder Extrakt (3).

Zu 1. Extraktion mit reinem Weingeist, wie in der Einleitung zu Vegetabilien unter 1 angegeben.

Zu 2. Extraktion mit 100 ccm eines Gemisches aus 150 g Weingeist von 90 Proz. und 4 g Ammoniakflüssigkeit in derselben Weise.

Zu 3. Extraktion mit kaltem oder heißem Wasser, wie in der Einleitung zu Vegetabilien unter 4 a und b angegeben.

Folia Trifolii fibrini — Bitterklee.

Extraktbestimmung: Wie bei Folia Sennae Alexandrinae.

Folia Uvae Ursi — Bärentraubenblätter.

Extraktbestimmung: Mit Wasser kalt bereitet, wie unter Secale cornutum angegeben.

Mit Wasser heiß bereitet, wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben.

Mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Weingeist von 90 Proz. und 1 Teil Wasser, wie unter 1 angegeben.

II. Blüten.

Im allgemeinen bestimmt man bei den Blüten das alkoholische Extrakt nach folgender Methode.

a) Alkoholisches Extrakt. 10 g der zerriebenen Blüten übergießt man in einem Medizinglas mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und verschließt dasselbe. Man läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen, läßt absetzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats = 2 g Droge dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

b) Prüfung nach dem Arzneibuch für die offizinellen Blüten.

Flores Chamomillae — Kamillen.

Extraktbestimmung: Je nachdem die Kamillen zur Herstellung von Tinktur (1), Extrakt bzw. Sirup (2) oder Öl (3) verwendet werden sollen, extrahiert man dieselben.

Zu 1, wie oben unter I beschrieben, mit 68 proz. Weingeist.

Zu 2, wie oben unter I beschrieben, mit einem Gemisch von 2 Teilen 90 proz. Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Zu 3 in derselben Weise mit 200 ccm eines Gemisches von 150 g Weingeist und 2 g Ammoniakflüssigkeit.

Alle Extraktionen von Kamillen müssen im Verhältnis 10 : 200 ccm erfolgen.

Flores Papaveris Rhoeados — Klatschrosen.

Extraktbestimmung: Wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben, aber nur bei einer Extraktionstemperatur von etwa 35 bis

40° C unter Zusatz von 0,2 g Zitronensäure auf 10 g Klatschrosen bzw. 200 ccm Wasser.

Flores Rosae — Rosenblätter, Rosenblütenblätter.

Extraktbestimmung: Je nachdem die Rosenblüten zur Herstellung von weingeistigem Rosenextrakt (1) oder von Rosenhonig (2) dienen sollen, extrahiert man dieselben stets im Verhältnis 10 : 200.

Zu 1, wie oben unter I beschrieben, mit 68 proz. Weingeist.

Zu 2, wie unter Folia Sennae Alexandrinae.

III. Früchte.

Fructus Capsici — Spanischer Pfeffer.

Extraktbestimmung: Je nachdem der spanische Pfeffer zur Bereitung von Fluidextrakt (1), Tinktur (2) oder dickem Extrakt (3) dienen soll, extrahiert man denselben in der bei Blüten unter I angegebenen Weise.

Zu 1, mit 90 proz. Weingeist.

Zu 2, mit 68 proz. Weingeist.

Zu 3, mit einem Gemisch aus 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Fructus Foeniculi — Fenchel.

Ätherisches Öl (nach K. Dieterich). 10 g der fein zerstoßenen Früchte destilliert man so lange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillationsrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (ca. 500 ccm). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und läßt 24 Stunden stehen. Das so ausgeschiedene Öl wird mit 50 ccm Äther durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Äther vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 ccm Äther nach und überläßt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Äther völlig verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsikkator und wägt.

Grenzwerte: ätherisches Öl: 3,0—4,0 Proz.

Anforderungen: Soll dem deutschen Arzneibuch V entsprechen und möglichst viel ätherisches Öl, nicht unter 3 Proz., haben.

Fructus Juniperi — Wacholderbeeren.

Extraktbestimmung: Wie unter Folia Sennae Alexandrinae. Die Wacholderbeeren werden vorher gut zerquetscht, nur im Verhältnis 10 : 100 extrahiert, und ferner wird das viertelstündige Erhitzen im siedenden Wasserbad weggelassen.

Fructus Papaveris immaturi — Unreife Mohnköpfe.

Extraktbestimmung: Wie in der Einleitung zu Vegetabilien unter 1 mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Weingeist von 90 Proz. und 9 Teilen Wasser.

Fructus Petroselini — Petersiliensamen.

Ätherisches Öl (nach K. Dieterich), wie unter Fructus Foeniculi angegeben, und nach dem Ergänzungsbuch zum D. A. IV.

Fructus Rhamni catharticae — Kreuzdornbeeren.

Extraktbestimmung: Die gut zerquetschten Beeren werden im Verhältnis 10 : 100 wie Folia Sennae Alexandrinae untersucht.

Fructus Sambuci — Fliederbeeren.

Extraktbestimmung: Wird wie bei den vorhergehenden ausgeführt.

IV. Kräuter.

Die allgemeine Vorschrift zur Untersuchung der Kräuter ist die, daß man entweder das alkoholische Extrakt, wie unter „Blüten“ beschrieben, oder das wässerige Extrakt, wie unter „Blätter“ beschrieben, bestimmt.

Im Einzelfall verfährt man bei allen Kräutern, soweit sie zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften. Die Kräuter werden fein zerschnitten angewendet.

Herba Cardui benedicti — Kardobenediktenkraut.

Extraktbestimmung: Wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben.

Herba Linariae — Leinkraut.

Extraktbestimmung: Wie bei Blüten unter I angegeben, mit 100 ccm eines Gemisches von 150 g 90 prozentigem Weingeist und 5 g Ammoniakflüssigkeit.

Herba Majoranae — Majorankraut, Mairan.

Extraktbestimmung: Wie bei Leinkraut.

Herba Millefolii — Schafgarbe.

Extraktbestimmung: Wie bei Blüten unter I angegeben, mit einem Gemisch von 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser im Verhältnis 10 : 200 ccm.

V. Rinden.

Cortex Cascarae Sagradae — Kaskara-Sagradarinde.

Extraktbestimmung: Je nachdem diese Rinde zur Herstellung von 1. wässerigem Extrakt, 2. alkoholischem Extrakt oder 3. Fluidextrakt Verwendung finden soll, extrahiert man dieselbe.

Zu 1, wie bei Secale cornutum angegeben.

Zu 2, wie bei Blüten unter I angegeben, entweder mit 68 proz. Weingeist oder einem Gemisch aus 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Zu 3, wie vorher mit einem Gemisch von 1 Teil Weingeist und 2 Teilen Wasser.

Cortex Cascarillae — Kaskarillrinde.

Extraktbestimmung: Wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben, im Verhältnis 10 : 100.

Cortex Chinae — Chinarinde.

a) Wässeriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Rinde übergießt man in einem Becherglase mit 100 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man läßt absetzen, filtriert und dampft 20 g Filtrat = 2 g Rinde ein und trocknet bis zum konstanten Gewicht.

b) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt wie sub a), nur daß man verdünnten Alkohol nimmt.

c) Alkaloidbestimmung. Nach dem D. A. III.

Man schüttelt 20 g feines Chinarindenpulver wiederholt kräftig mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, 20 ccm Weingeist, 170 ccm Äther und gießt nach einem Tage 100 ccm klar ab. Nach Zusatz von 3 ccm N.-Salzsäure und 27 ccm Wasser entfernt man den Äther und Weingeist durch Destillation und fügt nötigenfalls noch so viel N.-Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf filtriere man und vermische in der Kälte mit 3,5 ccm oder so viel N.-Kalilauge unter Umrühren, bis Phenolphtaleinlösung gerötet wird. Den auf einem Filter gesammelten Niederschlag wasche man nach und nach mit wenig Wasser aus, bis die abfließenden Tropfen Phenolphtaleinlösung nicht mehr röten. Nach dem Abtropfen preßt man die Alkaloide gelinde zwischen Filtrierpapier, trocknet sie zunächst über Schwefelsäure und schließlich im Wasserbade vollkommen aus; außerdem die Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V.

Alkaloidbestimmung (nach W. Lenz). 10 g Rindenpulver werden in einem Kochkolben von etwa 300 ccm, mit einer Lösung von 20 g Chloralhydrat in 12,5 ccm Wasser gleichmäßig durchfeuchtet, über Nacht stehen gelassen. Die Rinde schwillt hierbei stark auf, und die Mischung bildet am anderen Tage eine ziemlich zähe Masse. Letztere wird mit etwa 150 ccm Spiritus dilutus und 2 g Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, durch einen lockeren Glaswollebausch abfiltriert und der Rückstand auf diesem Filter unter Anwendung der Saugpumpe mit Spiritus dilutus, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, erschöpft. Die alles Alkaloid enthaltende Lösung wird zur Konsistenz eines Sirups abgedampft, dann vorsichtig und sehr allmählich mit einigen Tropfen Salzsäure und wenig Wasser durchgearbeitet. Man setzt ganz allmählich Wasser zu, und zwar nur so viel, bis die Menge des hierdurch abgeschiedenen Harzes sich nicht weiter vermehrt. Es ist hierbei darauf zu achten, daß das Harz sich in feinen Flocken, nicht klumpig abscheidet, weil in letzterem Falle Alkaloid mechanisch eingeschlossen und der ferneren Bestimmung entzogen werden kann. Die Alkaloidlösung wird nun von dem flockig abgeschiedenen Harze durch ein Glaswollefilter mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert, der gehörig abgesogene und ausgewaschene Rück-

stand nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser durchgearbeitet, nochmals abfiltriert und ausgewaschen. Durch Verwendung bestimmter Anteile läßt sich natürlich jedes Auswaschen umgehen und das Verfahren abkürzen.

Die filtrierte saure Alkaloidlösung wird im Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich dreimal hintereinander mit je 100, 50 und 50 ccm Chloroform (welche zur Erschöpfung gewöhnlich genügen) gut ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge durch Schütteln mit Wasser, welches 2 Proz. Salzsäure enthält, von ihrem Alkaloidgehalt befreit. Es genügen hierzu 100, 50 und 50 ccm sauren Wassers und einmaliges Nachwaschen mit 50 ccm reinen Wassers. Die vereinigten sauren Lösungen versetzt man im Scheidetrichter mit 100 ccm Äther, alsdann mit Natronlauge im Überschuß, schüttelt, trennt sofort nach Scheidung der Flüssigkeiten die Ätherschicht ab und wiederholt das Durchschütteln mit je 50 ccm Äther, bis letzterer nichts mehr löst, was nach zweimaliger Wiederholung der Fall zu sein pflegt. Dieses Ausschütteln mit Äther muß gewandt und rasch ausgeführt werden, damit sich kein in Äther schwer lösliches Alkaloid abscheiden kann. Die vereinigten klaren ätherischen Auszüge werden abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

Die Verfahren von Haubensack siehe Schweiz. Ap. V. Festschrift 1893, S. 115, Hielbig siehe Ap.-Ztg. 1896, S. 147, Ekroos und Keller siehe Archiv der Pharm. 1898, Heft 5, S. 328 f.

Grenzwerte:	Trockn. alkoholisches Extrakt:	34,0—39,5 Proz.
	Trockn. wässeriges Extrakt:	11,1—26,0 -
	Alkaloide:	nicht unter 6,5 -

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem Deutschen Arzneibuch entsprechen.

Alle anderen Rinden, welche zur Bereitung von Extrakten benutzt werden sollen, untersucht man unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften in ähnlicher Weise. Vgl. hierzu auch: „Über die systematische Vegetabilienuntersuchung", Helfenberger Annalen 1903, S. 187 ff.

Cortex Cinnamomi Ceylanici et Sinensis — Ceylon- und chinesischer Zimt.

Extraktbestimmung: Der Gehalt an wässerigem Extrakt wird bestimmt, wie unter Secale cornutum angegeben.

Den Gehalt an alkoholischem Extrakt bestimmt man, wie bei Blüten unter I angegeben, vermittelst 68 proz. Weingeist.

Aldehydbestimmung: Den Gehalt an Zimtaldehyd bestimmt man nach dem von J. Hanus in der Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1903, H. 18, S. 817—827 angegebenen Verfahren.

Cortex Condurango — Kondurangorinde.

Extraktbestimmung: Den Gehalt an alkoholischem Extrakt bestimmt man wie bei Blüten unter 1 mit einem Gemisch von 2 Teilen

Weingeist und 1 Teil Wasser, wenn die Rinde zur Darstellung von Extrakt dienen soll.

Für Fluidextraktbereitung extrahiert man in derselben Weise mit einem Gemisch von 1 Teil Weingeist und 3 Teilen Wasser; zur Herstellung von Tinktur mit 68 proz. Weingeist.

Cortex Frangulae — Faulbaumrinde.

Extraktbestimmung: Je nachdem die Faulbaumrinde zur Fabrikation von wässerigem (1) oder weingeistigem (2) Extrakt, zu Fluidextrakt (3) oder Tinktur (4) Verwendung finden soll, extrahiert man dieselbe:

Zu 1, mit kaltem Wasser in der unter Secale cornutum beschriebenen Weise oder mit siedendem Wasser, wie bei Folia Sennae Alexandrinae angeführt.

Zu 2, in der bei Blüten unter I angegebenen Weise mit einem Gemisch von 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Zu 3, in gleicher Weise mit einem Gemisch von 3 Teilen Weingeist und 7 Teilen Wasser.

Zu 4, ebenso, aber mit 68 proz. Weingeist.

VI. Samen.

Nuces Colae — Kolanüsse (nach K. Dieterich).

a) Gesamtalkaloid. 10 g der fein geraspelten Droge, die man mit etwas Wasser gleichmäßig befeuchtet hat, mischt man mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) und bringt die Mischung in eine Patrone. Diese wird im Soxhletschen Apparat ¾ Stunde ausgezogen — jedenfalls nur so lange, als noch das Chloroform klar abläuft — dann mit Chloroform nachgespült und die Chloroformlösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne gebracht. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtriert die Lösung unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Schälchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Den Inhalt des Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, läßt eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln stehen und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man am besten im Erlenmeyer oder in einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Überkriechens in eine Schale mit heißem Wasser, nicht auf den direkten Dampf zu setzen) und trocknet das Koffein, das jetzt völlig weiß ist, bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an Gesamtalkaloid.

b) Freies und gebundenes Alkaloid und Fett. 10 g der fein geraspelten „trocknen“ Droge mischt man, ohne vorherige Anfeuchtung, mit 10 g grobem Sandpulver (vorher gereinigt) und extrahiert im Soxhletapparat 2 Stunden. Diese Chloroformlösung verdunstet man, trocknet bis zum konstanten Gewicht und notiert dann das Gesamtgewicht von Fett und freiem Koffein. Die erhaltene Mischung

von Fett und freiem Koffein kocht man mit heißem Wasser aus, filtriert die Lösung und wäscht das Filter sorgfältig nach. Die wässerige Lösung verdampft man, nimmt das Rohkoffein, wie oben bei der Gesamtalkaloidbestimmung, zur Reinigung mit 20 ccm Normalsalzsäure auf, filtriert die Lösung, übersättigt mit Ammoniak und schüttelt nach ¼ stündigem Stehen dreimal mit Chloroform aus. Man verdampft dann die Lösung und trocknet den Rückstand bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an freiem Koffein. Subtrahiert man die gefundene Menge des freien Koffeins von obiger Gesamtmenge von Koffein und Fett, so erhält man die Menge des vorhandenen Fettes.

Zieht man die Menge des freien Koffeins von der des Gesamtalkaloides ab, so erhält man das gebundene Koffein.

c) Wassergehalt. 5 g der fein geraspelten Droge trocknet man im Platinschälchen bei 100° C bis zum konstanten Gewicht aus.

d) Aschebestimmung. Die obigen zur Wasserbestimmung verwendeten 5 g der Droge verascht man, glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsikkator gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist.

e) Identität. 20 g des fraglichen Pulvers mischt man mit 10 g Magnesia usta, befeuchtet mit Spiritus dilutus und zieht das Ganze mit 100 g Spiritus dilutus durch Digestion bei geringer Wärme aus, am besten durch Stehenlassen im warmen Zimmer innerhalb 12 Stunden; man preßt dann ab, filtriert und bringt das Filtrat in ein weißes Glas, dessen Breite mindestens 10 cm beträgt. In dieser dicken Schicht zeigt die Flüssigkeit eine blaugrüne, an Kurkumatinktur erinnernde Fluoreszenz. Diese Reaktion gibt nur ungeröstetes Kolapulver.

Grenzwerte:		
	Gesamtalkaloid:	1,0 — 2,0 Proz.
	Freies Alkaloid:	0,106— 0,778 -
	Gebundenes Alkaloid:	0,788— 1,282 -
	Fett:	0,324— 1,298 -
	Wassergehalt:	9,49 —13,57 -
	Asche:	2,79 — 5,46 -

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen und möglichst viel Gesamtalkaloid — nicht unter 1 Proz. — haben: auf dieses soll sich mehr gebundenes als freies verteilen.

Hierzu ist zu bemerken, daß nach Gadamer das Koffein in nur sehr lockerer Bindung vorhanden ist, und freies und gebundenes Koffein erst wahrscheinlich beim Trockenprozeß entsteht; die bedeutend kürzere Kellersche Methode oder die nach Siedler (Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft 1898, S. 18) mit ammoniakalischem Chloroform geben alle kein so reines Koffein, genügen aber für eine Rohanalyse.

Semen Sinapis — Schwarzer Senf (nach der von K. Dieterich modifizierten E. Dieterichschen Methode).

a) Senfölbestimmung. 5 g in einem Mörser sorgfältig zerquetschten Senfsamen bringt man in einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, setzt 100 ccm Wasser hinzu, verschließt den Kolben gut und stellt 2 Stunden

Handelssorte	Körnung und äußere Beschaffenheit	Verlust bei 100° = Wassergehalt Proz.	Asche der ganzen Körner Proz.	Fettes Öl = in Petroläther lösliche Anteile Proz.	In Petroläther unlöslich Proz.	Asche des entfetteten Senfs Proz.	Ätherisches Öl Proz.
1. Deutscher Senf . . .	mittelgroßkörnig	3,012	5,221	27,776	62,766	5,124	1,174 1,192
							1,242 1,319
2. Türkischer Senf . . .	sehr kleinkörnig	8,046	5,294	30,740	61,060	4,364	1,160 1,190
3. do. . . .	do.	7,045	5,917	29,820	62,820	6,520	1,302 1,304
4. Holländischer Senf . .	kleinkörnig	8,005	6,019	27,744	64,244	5,412	1,362 1,378
5. Sizilianischer Senf . .	mittelgroßkörnig	7,402	4,040	33,028	59,364	3,956	0,812 0,845
6. Englischer Senf . . .	do.	7,882	4,277	26,584	65,524	4,200	1,031 1,042
7. do. . . .	do.	7,370	4,592	29,480	63,116	4,420	1,139 1,161
8. Italienischer Senf . .	do.	6,795	4,758	35,636	58,060	4,160	1,335 1,347
9. Kalifornischer Senf .	do.	6,312	4,506	38,600	54,876	4,243	0,855 0,861
10. Indischer Braunsenf von 1899	großkörnig	5,448	7,635	40,320	54,524	5,077	0,916 0,943
11. Indischer Braunsenf von 1900	do.	6,065	7,195	37,888	55,840	5,995	0,776 0,800
12. Prank, Spielart des indischen Senfs	kleinkörnig	6,416	5,384	36,040	57,480	4,715	0,854 0,862
13. Russischer Senf . . .	großkörnig	7,894	4,434	31,656	60,412	4,015	0,980 0,992
14. Sarepta-Senf (Spielart des russischen) . . .	do.	7,274	3,777	38,628	54,516	3,584	0,697 0,778
15. Gardal (Konsiersenf) (Spielart des russischen)	sehr großkörnig	8,137	3,558	24,388	67,560	3,477	0,091 0,093
16. Rumänischer Senf .	mittelgroßkörnig	7,547	3,920	32,550	—	4,250	0,715 0,720
17. Russische Senfkuchen (durch Pressen vom fetten Öl befreit . . .	gepreßte Stücke, wie die Bittermandelkuchen	9,012	14,031	11,580	80,092	8,459	1,362 1,373
Grenzwerte (von 1—16) .	—	5,448 —9,012	3,777 —7,635	24,388 —40,320	54,516 —67,500	3,477 —6,520	0,09 —1,378
Durchschnitte (von 1—16)	—	7,730	5,706	32,354	61,038	4,997	0,734

bei 20—25° C zurück. Man setzt dann 10 g Spiritus hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler, legt einen etwa 200 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destilliert, indem man das Kühlerrohr eintauchen läßt, ohne Ölzusatz 50—60 ccm über.

Gleichzeitig verschließt man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und führt ein zweites Rohr in ein zweites Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit. Auf diese Weise sind jegliche Verluste ausgeschlossen. Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem vorher mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther nacheinander gewaschenen Filter, wäscht denselben mit heißem Wasser lege artis aus, verdrängt die wässerige Flüssigkeit mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Der so behandelte Niederschlag trocknet rasch und leicht bei ca. 80° C und wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Ag_2S gibt, mit 0,4311 multipliziert, die Menge Senföl, welche die angewandten 5 g Senfsamen geliefert hatten. Hat man Senföl, so löst man dasselbe in Alkohol auf, führt es in Thiosinamin über und verfährt dann wie oben. Je nachdem man nun den Schwefel oder das Isosulfocyanallyl bestimmen will, berechnet man auf ersteres oder wie oben auf letzteres [1]).

Auch kann man das Senföl direkt in Silberlösung leiten und dann das überschüssige Silber mit Rhodanammonium zurücktitrieren (nach Gadamer) [2]).

Grenzwerte (nach K. Dieterich) siehe die nebenstehende Tabelle.

Vom indischen Senf sind 0,7 Proz. ätherisches Senföl die unterste zulässige Grenze.

VII. Wurzeln.

Im allgemeinen lautet die Vorschrift, je nachdem wässeriges oder alkoholisches Extrakt bestimmt wird, so:

a) Wässeriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Wurzel übergießt man in einem Becherglas mit 100 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 2 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Die zweite allgemeine Methode ist die Bestimmung des alkoholischen Extrakts. Man verfährt folgendermaßen:

b) Alkoholisches Extrakt. Man benutzt ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und verfährt sonst wie bei der Bestimmung des wässerigen Extrakts.

Radix Belladonnae — Tollkirschenwurzel.

Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 12 g trockenes Belladonnawurzelpulver bringt man in ein Medizinglas und übergießt

[1]) Vgl. Zur Wertbestimmung des Senfsamens und der Senfpräparate Pharm. Ztg. 1900, Nr. 79.

[2]) Vgl. Archiv der Pharm. 1899, S. 100 und 1899, S. 185 und die Methode des D. A. IV.

mit 90 g Äther und 30 g Chloroform und mazeriert unter öfterem Umschütteln während 10 Minuten, darauf setzt man 10 g Ammoniak (10 proz.) hinzu und mazeriert unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde lang. Hierauf setzt man 15 g Wasser hinzu, schüttelt während einiger Minuten kräftig durch, bis sich das Drogenpulver zusammengeballt hat, und gießt 100 g klar ab. Die abgegossene Flüssigkeit wird dreimal mit Salzsäure (1 proz.) ausgeschüttelt. Nun wird wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroformäther ausgeschüttelt, im gewogenen Kölbchen eingedampft und gewogen.

Darauf wird der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$ N.-HCl oder H_2SO_4 unter Verwendung von Hämatoxylin als Indikator titriert, 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,0289 g Atropin.

Grenzwerte: Wässeriges Extrakt: 20,0 —23,33 Proz.
Alkaloid: 0,63— 0,70 -

Anforderungen: Soll nicht unter 0,5 Proz. Alkaloid haben.

Radix Gentianae — Enzianwurzel.

Extraktbestimmung: Zwecks Bereitung von Extrakt extrahiert man die Wurzel wie Cortex Frangulae unter 1, will man Fluidextrakt herstellen, extrahiert man in der schon mehrfach erwähnten Weise mit einem Gemisch gleicher Teile Weingeist und Wasser, für Tinkturbereitung extrahiert man mit 68 proz. Weingeist.

Radix Ipecacuanhae — Brechwurzel.

a) Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch.

b) Emetinbestimmungen (nach C. C. Keller). 12 g Ipecacuanhapulver werden im Extraktionsrohr entfettet, mittels Äther in ein tariertes Medizinglas von 200 ccm Inhalt gespült, der Äther auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach 5 Minuten gibt man 10 ccm 10 proz. Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um; dann setzt man 10 ccm Wasser hinzu und schüttelt 3 Minuten kräftig. 100 g der klaren Lösung = 10 g Droge gießt man ab, destilliert Äther und Chloroform ab, behandelt den Rückstand zur Beseitigung des Chloroforms zweimal mit kleinen Mengen Äther, trocknet im Wasserbade, wiegt und titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,0254 g Emetin.

Grenzwerte: Alkaloid: 0,97—3,20 Proz.

Anforderungen: Soll nicht unter 1,99 Proz. Alkaloid haben und dem Deutschen Arzneibuch entsprechen.

c) Extraktbestimmung: Brechwurzel zur Fluidextraktherstellung zieht man mit 90 proz. Weingeist aus, für Tinkturbereitung mit 68 proz. Weingeist und um schließlich Brechwurzelsirup herzustellen, mit einem Gemisch aus 1 Teil Weingeist und 8 Teilen Wasser.

Radix Liquiritiae russica — Russisches Süßholz.

Extraktbestimmung: Will man Süßholz zur Extrakt- oder Sirupherstellung verwenden, so bestimmt man den Extraktgehalt auf heißem Wege in folgender Weise:

10 g möglichst fein zerschnittene oder grob gepulverte Süßholzwurzel übergießt man in einem am besten gleich mit Rührstab gewogenen Emailtopf mit 300 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann erhitzt man unter häufigem Umrühren langsam zum Sieden und dampft auf etwa 210 g ein. Man läßt über Nacht stehen, ergänzt das verdunstete Wasser, rührt nochmals tüchtig durch und bringt das Ganze auf ein trockenes Filter. Von dem klaren Filtrat dampft man 20 ccm = 1,0 Wurzel in gewogenem Porzellanschälchen ein, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt und berechnet auf Prozente.

Auf kaltem Wege kann man den Extraktgehalt in der schon mehrfach beschriebenen Weise bestimmen, indem man mit 99 g kaltem Wasser und 1 g Ammoniakflüssigkeit im geschlossenen Gefäße extrahiert. Zwecks Herstellung von weingeistigem Extrakt bzw. Sirup extrahiert man mit 100 ccm eines Gemisches von 49 g 90 proz. Weingeist, 48 g Wasser und 3 g Ammoniakflüssigkeit

Radix Ratanhiae — Ratanhiawurzel.

Extraktbestimmung: Man bestimmt das wässerige Extrakt auf kaltem Wege wie bei Secale cornutum.

Radix Rhei[1]) — Rhabarberwurzel.

Extraktbestimmung: Man bestimmt entweder das wässerige Extrakt auf kaltem Wege wie vorher oder das weingeistige in der bekannten Weise mit einem Gemisch von 2 Teilen 90 proz. Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Radix Senegae — Senegawurzel.

Extraktbestimmung: Dieselbe ist in der Einleitung zu „Vegetabilien" genau beschrieben.

Radix Valerianae — Baldrian.

Extraktbestimmung: Dieselbe führt man in bekannter Weise mit einem Gemisch von gleichen Teilen Weingeist und Wasser aus.

VIII. Wurzelstöcke.

Für die Wurzelstöcke gilt dasselbe wie für die Wurzeln. Man bestimmt entweder — je nachdem es die Extraktvorschrift verlangt — das wässerige oder das alkoholische Extrakt, und zwar genau so, wie es bei den Wurzeln angegeben ist. Eventuell ist die Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch vorzunehmen.

Alkoholisches Extrakt bestimmt man bei Rhizoma Calami.

Rhizoma Filicis — Farnwurzel.

Extraktbestimmung: Man extrahiert 10—20 g getrocknete und mittelfein gepulverte Farnwurzel im Soxhlet 1½—2 Stunden mit Äther von 0,720 spez. Gew., dampft den Äther im gewogenen Kolben ab, trocknet und wägt.

---

[1]) Die Bezeichnung „Radix Rhei" ist im D. A. IV. falsch; der Rhabarber ist ein „Wurzelstock". Das neue D. A. V. hat dafür richtig „Rhizoma Rhei" gesetzt.

Rhizoma Galangae — Galgant.

Extraktbestimmung: Man extrahiert mit 68 proz. Weingeist in bekannter Weise.

Rhizoma Hydrastis — Hydrastiswurzel.

a) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt, wie unter „Wurzeln" als allgemeine Methode angegeben.

b) Hydrastinbestimmung (nach C. C. Keller). Man führt dieselbe mit 12 g der Droge so aus wie bei der Brechwurzel (ohne aber dieselbe vorher zu entfetten), statt 120 Äther-Chloroform nimmt man dasselbe Gewicht Äther, dann 10 ccm 10 proz. Ammoniak und 15 ccm Wasser. 100 g der klaren Flüssigkeit = 10 g Droge werden mit ½ proz. Salzsäure ausgeschüttelt und so weiter verfahren, wie unter „Secale cornutum" angegeben.

Grenzwerte: Alkoholisches Extrakt: 20,04—28,00 Proz.
Hydrastin: 1,26— 2,34 -

Anforderungen: Soll nicht unter 20 Proz. Extrakt, nicht unter 2,5 Proz. Hydrastin haben und dem Deutschen Arzneibuch entsprechen.

Rhizoma Zingiberis — Ingwer.

Extraktbestimmung: Man führt dieselbe nach der schon mehrfach angegebenen Methode aus, indem man entweder mit einem Gemisch von 1 Teil Weingeist und 8 Teilen Wasser, mit 68 oder 90 proz. Weingeist extrahiert.

IX. Zwiebeln.

Bulbus Scillae — Meerzwiebeln.

Extraktbestimmung: Unter möglichster Anlehnung an die betreffenden Herstellungsvorschriften extrahiert man die mittelfein gepulverten Meerzwiebeln entweder mit kaltem oder heißem Wasser bzw. mit 68 oder 90 proz. Weingeist nach den schon mehrfach beschriebenen Methoden.

B. Galenische Präparate.

Nachdem die Herstellung der galenischen Präparate außer in den Apotheken auch ein Zweig der Großindustrie geworden ist, haben sich auch für diese Untersuchungsmethoden herausgebildet, und zwar deshalb, weil die hierzu verwendeten Rohmaterialien und Drogen — wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde — nicht nur großen Schwankungen unterworfen sind, sondern weil sie auch im Handel in so minderwertiger Form kursieren, daß logischerweise die daraus hergestellten galenischen Präparate minderwertig sein müssen. Wenn auch die Untersuchungsmethoden der galenischen Präparate, beispielsweise der Tinkturen und Extrakte, noch nicht als abgeschlossen gelten können, so haben wir doch — abgesehen von den Forderungen des Deutschen Arzneibuches[1]) — eine ziemliche An-

[1]) Das neue D. A. V. hat von den Prüfungen der galenischen Präparate oder wie das D. A. V. sagt: der pharmazeutischen Zubereitungen abgesehen in der Erwartung, daß der Apotheker diese Präparate möglichst selbst herstellt.

zahl von Methoden, welche uns wohl in Stand setzen, über die betreffenden Präparate, ihre Güte und die dazu verwendeten Drogen ein einigermaßen brauchbares Urteil zu fällen.

Die diesbezüglichen nach der Praxis aufgestellten Anforderungen und Bestimmungen sind in einer Abhandlung „Die Wertbestimmung der galenischen Präparate“ von K. Dieterich und H. Mix in der Pharmazeutischen Zentralhalle 1909, Nr. 25 u. 36, zusammengefaßt.

Folgende tabellarische Aufstellung gibt nach obigen Autoren den Stand der wissenschaftlichen Prüfung wieder; die in gewöhnlicher Schrift gesetzten Anforderungen sind die des D. A. IV, die Kursiven diejenigen, welche außerdem maßgebend sind. Um ein einwandfreies Urteil zu fällen, müssen nicht einzelne, sondern alle aufgezählten Bestimmungen durchgeführt werden.

Acetum aromaticum D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch, Mischbarkeit mit Wasser — *spez. Gewicht, Proz. Essigsäure.*
— **Colchici:** Klarheit, Farbe — *spez. Gewicht, Proz. Essigsäure.*
— **Digitalis:** Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack — *spez. Gewicht, Proz. Essigsäure.*
— **Scillae** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, Proz. Essigsäure — *spez. Gewicht.*
— **Sabadillae:** Klarheit, Farbe — *spez. Gewicht, Proz. Essigsäure.*

Aqua Amygdalarum amararum D. A.-B. IV: spez. Gewicht, Klarheit, Reaktion auf Lackmuspapier, Prüfung auf Benzaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin, Prüfung auf Überschreitung des Maximalgehaltes an freiem Cyanwasserstoff, Proz. Gehalt an Gesamt-Cyanwasserstoff, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit — *Geruch, Geschmack.*
— **aromatica:** Farbe, Klarheit, Geruch — *Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl, spez. Gewicht.*
— **Asae foetidae composita:** Klarheit, Geruch — *Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl, spez. Gewicht.*
— **Aurantii Florum:** Klarheit, Farbe, Geruch, Prüfung auf Schwermetalle — *Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl, spez. Gewicht.*
— **Chamomillae:** Klarheit — *Geschmack, Proz. Gehalt an ätherisch m Öl, spez. Gewicht, Geruch.*
— **Cinnamomi** D. A.-B. IV: Klarheit — *Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl, spez. Gewicht, Geruch.*
— **Foeniculi** D. A.-B. IV: Klarheit — *Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl, spez. Gewicht, Geruch.*
— **Laurocerasi:** spez. Gewicht, Klarheit, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit, Proz. Gehalt an Gesamt-Cyanwasserstoff — *Geruch, Geschmack.*
— **Matico:** Klarheit — *Geschmack, Geruch, spez. Gewicht, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*
— **Melissae:** Klarheit — *Geschmack, Geruch. spez. Gewicht, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*
— **Menthae crispae:** Klarheit — *Geschmack, Geruch, spez. Gewicht, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*
— — **piperitae** D. A.-B. IV: Klarheit — *Geschmack, Geruch, spez. Gewicht, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*
— — — **spirituosa:** Klarheit — *Geschmack, Geruch, spez. Gewicht, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*
— **Opii:** Klarheit, Farbe, Geruch — *Geschmack.*
— **Petroselini:** Klarheit — *Geruch, Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*

Aqua Rosae D. A.-B. IV: Klarheit — *Geruch, Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*
— **Rubi Idaei:** Klarheit — *Geruch, Geschmack.*
— **Salviae:** Klarheit
— **Sambuci:** Klarheit
— **Tiliae:** Klarheit
— **Valerianae:** Klarheit
(Salviae bis Valerianae:) *Geruch, Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl.*
— **vulneraria spirituosa:** Klarheit, Geruch — *Geschmack, Proz. Gehalt an ätherischem Öl, spez. Gewicht.*
Charta sinapisata D. A.-B. IV: Senfölgehalt — *Gewicht des Senfmehls.*
Decoctum Sarsaparillae compositum D. A.-B. IV — *Geschmack.*
— — **mitius** — *Geschmack.*
Electuarium e Senna: Farbe, Prüfung auf gleichmäßige Mischung — *Geschmack.*
— — **Theriaca:** Farbe, Prüfung auf gleichmäßige Mischung — *Geschmack.*
Elixir amarum D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe
— **Aurantii compositum** D. A.-B. IV: Klarheit Farbe, Geschmack
— **Chinae**
— **Condurango cum Peptono**
— **proprietatis Paracelsi:** Klarheit, Farbe
— **e Succo Liquiritiae:** Klarheit, Farbe
(Elixir amarum bis e Succo Liquiritiae:) *Spez. Gewicht, Proz. Trockenrückstand bzw. Geruch, Geschmack.*
Emplastra: *Bestimmung des Blei- bzw. Quecksilbergehaltes, Isolierung der Fett- oder Ölsäuren, Feuchtigkeitsgehalt.*
Emplastrum adhaesivum: Farbe, äußere Beschaffenheit, Klebkraft.
Ammoniaci: Farbe.
— **aromaticum:** Farbe, Geruch.
— **Asae foetidae:** Farbe, Geruch.
— **Belladonnae:** Farbe.
— **Cantharidum ordinarium** D. A.-B. IV: äußere Beschaffenheit.
— — **perpetuum** D. A.-B. IV: Farbe.
— — **pro usu veterinario** D. A.-B. IV: äußere Beschaffenheit.
— **Cerussae** D. A.-B. IV: Farbe.
— **Conii:** Farbe.
— **consolidans:** Farbe.
— **fuscum:** Farbe, äußere Beschaffenheit.
— — **camphoratum** D. A.-B. IV: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch.
— **Galbani crocatum:** Farbe.
Hydrargyri D. A.-B. IV: Farbe, Feinheitsgrad der Quecksilber-Verreibung.
— **Hyoscyami:** Farbe.
— **Lithargyri** D. A.-B. IV: Farbe, Prüfung auf ungelöste Bleiglätte.
— — **compositum** D. A.-B. IV: Farbe, äußere Beschaffenheit.
— — **molle:** Farbe.
— **Meliloti:** Farbe.
— **Minii rubrum:** Farbe, Geruch.
— **opiatum:** Farbe.
— **oxycroceum:** Farbe, Beschaffenheit.
— **Picis:** Farbe, äußere Beschaffenheit.
— — **irritans:** Farbe.
— **saponatum** D. A.-B. IV: Farbe, äußere Beschaffenheit.
Extractum Absinthii D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Kaliumcarbonat i. d. Asche, Identität.*
— **Aconiti tuberum:** Farbe, Löslichkeit — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Kaliumcarbonat i. d. Asche, Identität, Proz. Alkaloid.*
— **Aloes** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Absinthii D. A.-B. IV.*
— **Aurantii corticis:** Farbe, Löslichkeit — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Kaliumcarbonat i. d. Asche, Geschmack und Geruch.*

Extractum Belladonnae D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit, Proz. Alkaloid, Identität — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Kaliumcarbonat i. d. Asche.*

— **Calabar:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Calami** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Aurantii Corticis, Geruch und Identität.*

— **Cannabis indicae:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Geruch.*

— **Cardui benedicti** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Cascarae sagradae siccum:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Cascarillae** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Absinthii D. A.-B. IV.*

— **Catechu:** Identitätsprüfung; Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Centaurii:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Chamomillae:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B IV, Geruch.*

— **Chelidonii:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Chinae aquosum** D. A.-B. IV }
— — **spirituosum** D. A.-B. IV } Farbe, Löslichkeit, Proz. Alkaloid, Identitätsprüfung — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Kaliumcarbonat i. d. Asche.*

— **Cinae:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Colchici seminum:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Colocynthidis** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit, Geschmack — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— — **compositum:** Farbe, Löslichkeit, Geschmack — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Colombo:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Condurango:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität, Bitterstoff- und Glykosidnachweis n. d. D. A.-B. IV wie beim Fluidextrakt.*

— **Conii:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Cubebarum** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Digitalis:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Dulcamarae:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Ferri pomati** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit, Geschmack, Proz. Eisen — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Filicis** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit, mikroskopische Prüfung — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Proz. Filixsäure.*

— **Frangulae siccum:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Gentianae** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit }
— **Graminis:** Farbe, Löslichkeit }
— **Granati:** Farbe, Löslichkeit } *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*
— **Gratiolae:** Farbe, Löslichkeit }
— **Hamamelidis:** „ „ }

— **Helenii:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV. Identität.*

— **Hydrastis siccum:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A. B IV, Identität.*

Extractum Hyoscyami D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit, Proz. Alkaloid — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Juglandis foliorum** | Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae*
— — **nucum** | *D. A.-B. IV.*

— **Lactucae virosae:** Farbe, Löslichkeit | *wie bei Extr. Belladonnae*
— **Levistici:** Farbe, Löslichkeit | *D. A.-B. IV.*

— **Liquiritiae radicis:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Geschmack, Identität, Proz. Glyzyrrhizin.*

— **Malti:** Farbe, Löslichkeit, Geschmack — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Proz. Maltose.*

— **Mezerei aethereum:** Farbe, Löslichkeit | *wie bei Extr. Belladonnae*
— **Millefolii:** Farbe, Geruch, Geschmack | *D. A.-B. IV.*

— **Myrrhae:** Farbe, Geruch, Geschmack, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Opii** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit, Proz. Alkaloid — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Pimpinellae:** Farbe, Geschmack
— **Pini silvestris:** Farbe, Geruch
— **Pulsatillae:** Farbe, Löslichkeit
— **Quassiae:** Farbe, Löslichkeit
— **Quebracho** | Farbe, Lös-
— — **siccum** | lichkeit
| *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Ratanhiae:** Farbe, Löslichkeit, äußere Beschaffenheit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Rhei** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit
— — **compositum** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit
— **Sabinae:** Farbe, Löslichkeit
— **Sarsaparillae:** Farbe, Löslichkeit
— **Scillae:** Farbe, Löslichkeit
| *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Secalis cornuti** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität.*

— **Senegae:** Farbe, Löslichkeit
— **Stramonii:** Farbe, Löslichkeit
| *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Strychni** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit, Geschmack, Identität, Proz. Alkaloid — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV.*

— **Strychni aquosum:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Geschmack, Identität, Proz. Alkaloid.*

— **Taraxaci** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit | *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV,*
— **Trifolii fibrini** D. A.-B. IV: Farbe, Löslichkeit |

— **Valerianae:** Farbe, Löslichkeit — *wie bei Extr. Belladonnae D. A.-B. IV, Identität, Geruch.*

Extractum Adonidis fluidum: Farbe — *spez. Gewicht, Proz. Trockenrückstand, Proz. Asche, Kapillaranalyse.*

— **Aurantii fluidum:** *spez. Gewicht, Proz. Trockenrückstand, Proz. Asche, Kapillaranalyse, Geschmack.*

— **Bucco fluidum:** *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*

— **Bursae pastoris fluidum:** Klarheit, Farbe — *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*

— **Cascarae sagradae fluidum:** Klarheit, Farbe — *wie bei Extr. Adonidis fluidum, Identität.*

— — — — **examaratum:** Klarheit, Farbe, Geschmack, Proz. Trockenrückstand — *Spez. Gewicht, Proz. Asche, Kapillaranalyse, Identität.*

— **Castaneae fluidum:** Farbe, Löslichkeit in Wasser — *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*

— **Chinae fluidum:** Farbe, Löslichkeit, Geschmack — *wie bei Extr. Adonidis fluidum, Identität, Proz. Alkaloid.*

— **Cocae fluidum:**
— **Colae fluidum:** Farbe
| *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*

Extractum Condurango fluidum D. A.-B. IV: Farbe, Identität, Bitterstoff-Nachweis, Glykosid-Nachweis — *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Coto fluidum** | *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Djamboe fluidum** |
— **Fabianae imbricatae fluidum** |
— **Frangulae fluidum** D. A.-B. IV: Farbe, Identität |
— — **examaratum:** Klarheit, Farbe — *wie bei Extr. Adonidis fluidum, Identität.*
— **Gossypii fluidum:** Farbe | *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Grindeliae fluidum:** Farbe |
— **Hamamelidis fluidum:** Farbe — *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Hydrastis fluidum** D. A.-B. IV: Farbe, Färbungsintensität f. Wasser, Identität, Proz. Alkaloid — *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Liquiritiae fluidum:** *wie bei Extr. Adonidis fluidum, Geschmack, Proz. Glyzyrrhizin.*
— **Maydis stigmatum fluidum:** Farbe, Geruch, Geschmack, Löslichkeit, Reaktion auf Lackmuspapier — *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Myrtilli fluidum:** *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Piscidiae fluidum:** Farbe, Geschmack, Verhalten gegen Wasserzusatz — *wie bei Extr. Adonidis fluidum, Identität.*
— **Pulsatillae fluidum** | *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Rhois aromaticae fluidum** |
— **Sarsaparillae fluidum** |
— **Secalis cornuti fluidum** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit — *wie bei Extr Adonidis fluidum, Identität.*
— **Syzygii Jambolani corticis fluidum** | *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*
— **Thymi fluidum:** Farbe, Geruch, Geschmack |
— **Valerianae fluidum:** *wie bei Extr. Adonidis fluidum, Geruch, Identität.*
— **Viburni prunifolii fluidum:** Farbe, Reaktion — *wie bei Extr. Adonidis fluidum.*

Infusum Sennae compositum: *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Kaliumcarbonat in der Asche, Löslichkeit.*

Linimentum ammoniato-camphoratum: Farbe, Beschaffenheit — *Geruch.*
— **ammoniatum:** Farbe, Beschaffenheit — *Geruch.*
— **saponato-camphoratum:** Farbe, Beschaffenheit — *Geruch.*

Liquor Aluminii acetici: spez. Gewicht, Proz. Aluminiumoxyd, Prüfung auf Arsen, Schwermetalle, Aluminium-$^1/_3$-Acetat — *Prüfung auf Sulfate und Calciumsalze.*
— **Ammonii acetici:** spez. Gewicht, Prüfung auf Metalle, Sulfate, Chloride.
— — **anisatus:** Klarheit, Farbe — *Geruch.*
— **Cresoli saponatus** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe — *Geruch.*
— **Ferri albuminati** D. A.-B. IV: Reaktion, Prüfung auf Natriumchlorid, Alkaligehalt, Proz. Glührückstand — *spez. Gewicht, Proz. Trockenrückstand.*
— **Ferri jodati** D. A.-B. IV: *Proz. Eisenjodür.*
— — **oxychlorati** D. A.-B. IV: spez. Gewicht, Prüfung auf Chloride — *Proz. Eisen.*
— — **oxydati dialysati:** spez. Gew., Prüfung auf Chloride, Proz. Salzsäure, Proz. Eisen.
— — **subacetici:** spez. Gew., Prüfung auf Ferrosalze, Schwermetalle, Sulfate, Chloride, alkal. Erden, zu hohen Essigsäuregehalt, Proz. Eisen.
— **Ferro-Mangani peptonati:** *spez. Gewicht, Proz. Trockenrückstand, Proz. Glührückstand, Proz. Eisen, Proz. Mangan.*
— — — **saccharati:** *spez. Gewicht, Proz. Trockenrückstand, Proz. Eisen, Proz. Mangan.*
— **Kalii acetici:** spez. Gewicht, Prüfung auf Schwermetalle, Sulfate, Chloride, Geruch.
— — **arsenicosi:** Klarheit, Farbe, Prüfung auf Arsentrisulfid, Proz. arsenige Säure.
— **Plumbi subacetici:** spez. Gewicht, Klarheit, Prüfung auf Eisen.

Mel depuratum D. A.-B. IV: spez. Gewicht, Klarheit, Geruch, Farbe, Prüfung auf Dextrin, Mischbarkeit mit Wasser, Gerbsäure, Säurezahl. Prüfung auf Chloride, Sulfate, Proz. Asche — *Optische Drehung, Geschmack.*
— **boraxatum:** Klarheit — *Geruch, Geschmack.*
— **Foeniculi:** *Geruch, Geschmack.*
— **rosatum** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch — *Geschmack.*
Mixtura oleoso-balsamica: Klarheit, Farbe.
— **sulfurica acida:** Klarheit, Farbe, spez. Gewicht.
Oleum Absinthii infusum: Farbe — *Geruch.*
— **camphoratum:** Klarheit — *Geruch.*
— — **forte:** Klarheit — *Geruch.*
— **cantharidatum:** Klarheit, Farbe — *Geruch.*
— **Chamomillae infusum:** Farbe — *Geruch.*
— **Hyoscyami:** Farbe — *Klarheit, Geruch, Prüfung auf Alkaloidgehalt.*
Oxymel Aeruginis: *Proz. Essigsäure.*
— **Scillae** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe — *Proz. Essigsäure.*
— **simplex:** Klarheit, Farbe — *Proz. Essigsäure.*
Pulpa Tamarindorum depurata D. A.-B. IV: Wassergehalt, Säuregehalt, Prüfung der Asche auf Metalle — *Proz. Invertzucker, Proz. Asche, Proz. Zellulose.*
Sapo jalapinus D. A.-B. IV: Farbe.
— **kalinus** D. A.-B. IV: Beschaffenheit, Farbe, Löslichkeit, Prüfung auf Alkali — *Proz. Gesamtalkali.*
— — **venalis** D. A.-B. IV: Beschaffenheit, Farbe, Löslichkeit, Prüfung auf Wassergehalt, Harz, Fettsäuregehalt — *Proz. Gesamtalkali.*
— **medicatus** D. A.-B. IV: Farbe, Prüfung auf freies Alkali, Metalle — *Proz. Gesamtalkali.*
— **stearinicus:** Farbe, Löslichkeit — *Proz. Gesamtalkali.*
— **unguinosus:** *Proz. Gesamtalkali.*
Sirupi: *Proz. Trockenrückstand, spez. Gewicht, Proz. Zucker, Geruch, Geschmack.*
Sirupus Althaeae D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Amygdalarum** D. A.-B. IV: Farbe.
— **Aurantii corticis** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— — **florum:** Farbe, Klarheit.
— **Balsami peruviani:** Farbe, Klarheit.
— — **tolutani:** Farbe, Klarheit.
— **Calcii hypophosphorosi:** Farbe, Klarheit, Reaktion.
— — **ferratus:** Farbe, Klarheit, Reaktion, Geschmack.
— — **lactophosphorici:** Farbe, Klarheit.
— — — **cum Ferro et Mangano:** Klarheit.
— **Cerasorum** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Chamomillae:** Farbe, Klarheit.
— **Chinae:** Klarheit.
— **Cinnamomi** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Citri:** Farbe, Klarheit.
— **Codeini:** *Identität.*
— **Croci.** *Identität.*
— **Ferri hypophosphorosi:** Farbe, Klarheit, Geschmack — *Proz. Fe.*
— — **jodati** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit — *Proz.* FeJ_2.
— — **oxydati** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit — *Proz. Fe.*
— **Foeniculi:** Farbe, Klarheit.
— **Hypophosphitum compositus:** Farbe, Klarheit.
— **Ipecacuanhae** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit — *Identität.*
— **Kalii sulfoguajacolici:** Klarheit.
— **Liquiritiae** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Mangani oxydati:** Klarheit.
— **Mannae** D. A. B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Menthae** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— — **crispae:** Farbe, Klarheit.

Sirupus Mori: Farbe, Klarheit.
— **Papaveris** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Rhamni catharticae** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Rhei** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit.
— **Rhoeados:** Farbe, Klarheit.
— **Ribis:** Farbe, Klarheit.
— **Rubi Idaei** D. A.-B. IV: Farbe, Klarheit, Prüfung auf künstl. Farbstoffe.
— **Sarsaparillae compositus:** Farbe, Klarheit.
— **Senegae:** Farbe, Klarheit.
— **Sennae:** Farbe, Klarheit.
— **Thymi:** Klarheit.
— **Violae:** Farbe, Klarheit, Farbenveränderung durch Alkalien.
— **Zingiberis:** Farbe, Klarheit.

Spiritus aethereus D. A.-B. IV: spez. Gewicht, Klarheit, Farbe, Neutralität, völlige Flüchtigkeit, Prüfung auf richtigen Äthergehalt und auf fremde Alkohole — *Geruch.*
— **Aetheris chlorati:** spez. Gewicht, Klarheit, Neutralität, Farbe — *Geruch.*
— — **nitrosi** D. A. B. IV: spez. Gewicht, Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, völlige Flüchtigkeit, Mischbarkeit mit Wasser, Identitätsprüfung auf Salpetersäure, Prüfung auf einen Maximalgehalt an Säure.
— **Angelicae compositus** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, spez. Gewicht — *Geruch.*
— **aromaticus:** Klarheit, Farbe, spez. Gewicht — *Geruch.*
— **caeruleus:** Klarheit, Farbe — *Geruch, spez. Gewicht.*
— **Calami:** Klarheit, Farbe, spez. Gewicht — *Geruch.*
— **camphoratus** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, spez. Gewicht, Geruch, Geschmack, Prüfung auf vorschriftsmäßigen Kampfergehalt.
— — **crocatus:** Klarheit, Farbe — *Geruch, spez. Gewicht.*
— **Cochleariae** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, Prüfung auf Senfölgehalt und Prüfung auf Butyl-Senföl.
— **coloniensis:** *Geruch, Farbe, Klarheit, spez. Gewicht.*
— **Formicarum** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Reaktion, Identität, spez. Gewicht.
— **Juniperi** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht.
— **Lavandulae** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch, spez. Gewicht.
— **Mastichis compositus:** Klarheit, Farbe, spez. Gewicht.
— **Melissae:** Klarheit, Farbe, Geruch, spez. Gewicht.
— — **compositus** D. A. B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht.
— **Menthae piperitae** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht.
— **Rosmarini:** Klarheit, Farbe, spez. Gewicht.
— **russicus:** Klarheit, Farbe.
— **saponato-camphoratus:** Klarheit, Farbe.
— **saponatus:** Klarheit, Farbe, Reaktion, spez. Gewicht.
— **Saponis kalini:** Klarheit, Farbe.
— **Serpylli** Klarheit, Farbe, spez. Gewicht.
— **Sinapis:** Klarheit, Farbe, Geruch, spez. Gewicht, Prüfung auf Senfölgehalt.

Succus Juniperi inspissatus D. A.-B. IV: Beschaffenheit, Farbe, Geschmack, Löslichkeit, Prüfung der Asche auf Metalle — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Invertzucker.*
— **Liquiritiae depuratus:** Farbe, Löslichkeit, Beschaffenheit, Prüfung der Asche auf Metalle — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Glyzyrrhizin, Prüfung mit Salmiak auf Bodensatz.*
— **Sambuci inspissatus:** Farbe, Geschmack, Löslichkeit, Prüfung auf Kupfer — *Proz. Feuchtigkeit, Proz. Asche, Proz. Invertzucker.*

Tincturae: Klarheit — *spez. Gewicht, Proz. Trockenrückstand, Proz. Asche, Säurezahl, Verseifungszahl, Verhältniszahl, Kapillaranalyse, Alkoholgehalt.*
Tinctura Absinthii D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack, Geruch.
— **Aconiti** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack, Geruch — *Alkaloid.*
— — **e herba recente:** Farbe — *Alkaloid, Geschmack, Geruch.*
— **Aloes** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack.
— — **composita** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack, Geruch.
— **amara** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack, Geruch.
— **Ambrae:** Farbe, Geschmack, Geruch.
— — **cum Moscho:** Farbe, Geschmack, Geruch.
— **Angelicae:** Farbe, — *Geruch, Geschmack.*
— **anticholerica:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Arnicae** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **aromatica** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— — **acida:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— — **amara:** *Farbe, Geruch, Geschmack.*
— **Asae foetidae:** Farbe — *Geruch, Geschmack.*
— **Aurantii** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Aurantii fructus immaturi:** Farbe, Geschmack — *Geruch.*
— **Belladonnae e herba recente:** Farbe — *Identität.*
— **Benzoes** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, Mischprobe mit Wasser, Reaktion.
— — **composita:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Bursae pastoris Rademacheri:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Calami** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Cannabis indicae:** Farbe, Geruch.
— **Cantharidum** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Capsici** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Cardui Mariae Rademacheri:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **carminativa:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Cascarillae:** Farbe — *Geruch.*
— **Castorei:** Farbe.
— — **aetherea:** Farbe, Geruch.
— — **sibirici:** Farbe.
— — — **aetherea:** Farbe, Geruch.
— **Catechu** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, Reaktion, Farbenreaktionen mit Eisenchlorid und Kaliumchromat.
— **Chelidonii Rademacheri:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Chinae** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack — *Geruch.*
— — **composita** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Chinioidini:** Farbe, Geschmack.
— **Cinnamomi** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack — *Geruch.*
— — **zeylanici:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Coccionellae:** Farbe.
— **Colchici** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack, Identität.
— **Colocynthidis** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack — *Identität.*
— **Colombo:** Farbe, Geschmack, Identität.
— **Condurango:** Farbe, Geschmack.
— **Convallariae e herba recente:** Farbe, Geschmack, Geruch.
— **Coto:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Croci:** Farbe, Geruch, Geschmack, Färbungsvermögen, Identität.
— **Digitalis** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack — *Identität.*
— — **aetherea:** Farbe, Geruch, Geschmack — *Identität.*
— — **e herba recente:** Farbe — *Identität.*
— **Eucalypti:** Farbe.
— **Euphorbii:** Farbe, Geschmack, Trübung mit Wasser.
— **Ferri acetici Rademacheri:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— — **aromatica:** Farbe, Geruch, Geschmack, Proz. Eisen.
— — **chlorati:** Farbe.

Tinctura Ferri chlorati aetherea D. A.-B. IV: Farbe. Geruch. Geschmack, Proz. Eisen, spez. Gewicht, Prüfung auf Ferro- und Ferrisalz, auf Salzsäue und auf den richtigen Äthergehalt.
— — **pomati** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, Mischbarkeit mit Wasser.
— **Foeniculi composita:** Farbe.
— **Formicarum:** Farbe.
— **Galangae:** Farbe, Geschmack.
— **Gallarum** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack, Reaktion, Mischbarkeit mit Wasser, Identitätsprüfung.
— **Gelsemii:** Farbe.
— **Gentianae** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch. Geschmack.
— **Guajaci ligni:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— — **resinae:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Hyoscyami** } Farbe, Geruch. Geschmack — *Identität.*
— — **e herba recente** }
— **Ipecacuanhae:** Farbe — *Identität.*
— **Jalapae resinae:** Farbe, Geschmack.
— — **tuberum:** Farbe, Geschmack.
— **Jodi** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, völlige Flüchtigkeit, spez. Gewicht, Jodgehalt.
— — **decolorata:** Farbe, Geruch, spez. Gewicht.
— — **fortior:** Farbe, Geruch, völlige Flüchtigkeit, spez. Gewicht, Jodgehalt.
— **kalina:** Farbe.
— **Kino:** Farbe.
— **Lobeliae** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Menthae piperitae:** Farbe. Geruch, Geschmack.
— **Moschi** D. A.-B. IV: Farbe, Mischbarkeit mit Wasser.
— **Myrrhae** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, Trübung durch Wasser.
— **Opii benzoica** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, Reaktion.
— — **crocata** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, Alkaloidgehalt.
— — **simplex** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, Alkaloidgehalt.
— **Pimpinellae** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Pini composita:** Farbe.
— **Pyrethri:** Farbe.
— **Quassiae:** Farbe.
— **Quebracho:** Farbe.
— **Quillayae:** Farbe.
— **Ratanhiae** D. A.-B.: IV: Farbe. Geruch, Geschmack.
— **Rhei aquosa** D. A.-B. IV: Farbe, Mischbarkeit mit Wasser — *Geschmack.*
— — **spirituosa:** Farbe, Geschmack.
— — **vinosa** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack, Mischbarkeit mit
— — Wasser.
— **Santali.** Farbe, Identität.
— **Scillae** D. A.-B. IV.: Farbe, Geruch, Geschmack.
— — **kalina:** Farbe, Geschmack.
— **Secalis cornuti:** Farbe — *Geruch.*
— **Spilanthis composita:** Farbe, Geschmack.
— **Stramonii seminis:** Farbe.
— **Strophanthi** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack — *Identität.*
— **Strychni** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack, Identität, Proz. Alkaloid — *Identität.*
— — **aetherea:** Farbe, Geruch, Geschmack } *Identität, Proz. Alkaloid.*
— — **Rademacheri:** Farbe, Geschmack }
— **Thujae:** Farbe, Geruch, Geschmack.
— **Valerianae** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.
— — **aetherea** D. A. B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.

Tinctura Vanillae: Farbe — *Geruch, Geschmack.*
— **Veratri** D. A.-B. IV: Farbe, Geschmack.
— **Zingiberis** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch, Geschmack.

Unguenta: Gleichmäßige Beschaffenheit, Geruch — *Identifizierung der Salbe und des verwendeten Fettes oder Öles.*

Unguentum Acidi borici D. A.-B. IV: Farbe — *Mikrometr. Messung.*
— **ad Fonticulos:** Farbe
— **Adipis Lanae** D. A.-B. IV: Farbe.
— **Argenti colloidalis:** Farbe.
— **basilicum** D. A.-B. IV: Farbe.
— **camphoratum:** Farbe.
— **Cantharidum** D. A.-B. IV: Farbe } *Mikrometr. Messung*
— — **pro usu veterinario** D. A.-B. IV: Farbe } *Mikrometr. Messung*
— **carbolisatum:** Farbe.
— **cereum:** Farbe.
— **Cerussae** D. A.-B. IV: Farbe. } *Mikrometr. Messung.*
— — **camphoratum** D. A.-B. IV: Farbe, Geruch } *Mikrometr. Messung.*
— **contra Perniones** Lassar.
— — **Scabiem:** Farbe — *Mikrometr. Messung.*
— **diachylon** D. A.-B. IV: Farbe.
— — **carbolisatum Lassar:** Farbe.
— — **vaselinatum:** Farbe.
— **Elemi:** Farbe.
— **exsiccans:** Farbe } *Mikromtr. Messung.*
— **flavum:** Farbe } *Mikromtr. Messung.*
— **fuscum** Lassar.
— **Glycerini** D. A.-B. IV.
— **Hydrargyri album** D. A.-B. IV: Farbe — *Mikr. Messung.*
— — **cinereum** D. A.-B. IV: Farbe, Art der Verreibung, Proz. Quecksilber — *Mikrometr. Messung.*
— — — **Adipe Lanae paratum:** Farbe, Art der Verreibung, Proz. Quecksilber — *Mikr. Messung.*
— — **rubrum** D. A.-B. IV: Farbe.
— **Kalii jodati** D. A.-B. IV: Farbe.
— **leniens** D. A.-B. IV: Farbe.
— **Linariae:** Farbe.
— **Majoranae:** Farbe.
— **ophthalmicum compositum:** Farbe — *Mikrometr. Messung.*
— **Paraffini** D. A.-B. IV: Farbe, Schmelzpunkt.
— **Plumbi** D. A.-B. IV: Farbe.
— — **tannici** D. A.-B. IV: Farbe.
— **Populi:** Farbe.
— **rosatum:** Farbe.
— **Rosmarini compositum** D. A.-B. IV: Farbe.
— **rubrum sulfuratum Lassar:** Farbe — *Mikrometr. Messung.*
— **Styracis:** Farbe.
— **sulfuratum compositum** D. A.-B. IV: Farbe — *Mikrometr. Messung.*
— **Tartari stibiati** D. A.-B. IV: Farbe — *Mikrometr. Messung.*
— **Terebinthinae** D. A.-B. IV: Farbe.
— **Wilkinsonii:** Farbe.
— **Wilsonii** Farbe.
— **Zinci** D. A.-B. IV: Farbe — *Mikrometr. Messung.*

Vinum aromaticum: Klarheit, Farbe — *Geschmack.*
— **camphoratum** D. A.-B. IV: Farbe, soll trübe sein.
— **Cascarae sagradae:** Klarheit, Farbe.
— **Chinae** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe, Geschmack.
— — **ferratum:** *Klarheit, Geschmack.*
— **Cocae:** Klarheit, Farbe, Geschmack.
— **Colae:** Klarheit, Farbe, Geschmack — *Identität.*

Vinum Colchici D. A.-B. IV: Klarheit, Geschmack — *spez. Gewicht.*
— **Condurango** D. A.-B. IV: Klarheit, Geruch.
— **diureticum:** Klarheit, Farbe.
— **ferratum:** Klarheit, Farbe.
— **Frangulae:** Klarheit, Farbe, Geschmack.
— **Ipecacuanhae** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe — *spez. Gewicht, Identität.*
— **Pepsini** D. A.-B. IV: Klarheit — *Geschmack.*
— **stibiatum** D. A.-B. IV: Klarheit, Farbe.

Von speziellen Methoden mögen folgende Platz finden.

Chartae — Papiere.

Charta exploratoria — Reagenzpapier (nach E. Dieterich).

Empfindlichkeit. Man stellt sich 10 Schwefelsäureverdünnungen her, welche 1 Teil SO_3 in 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 bzw. 100 tausend Teilen Wasser, und 10 Ammoniakverdünnungen, welche in demselben Verhältnis NH_3 enthalten. Von den mit Filtrierpapier hergestellten Reagenzpapieren taucht man je einen Streifen einmal der Reihe nach in die SO_3- bzw. NH_3-Lösungen ein und beobachtet, mit welcher Lösung noch ein Farbenumschlag eintritt.

Die mit Postpapieren hergestellten Papiere prüft man durch Betupfen mit den genannten Lösungen:

Grenzwerte:		
	Kongorotpapier:	1 : 5000—1 : 10 000 SO_3.
	Kurkumapapier:	1 : 5000—1 : 10 000 NH_3.
	Lackmus blau:	1 : 10 000—1 : 40 000 SO_3.
	- rot:	1 : 10 000—1 : 30 000 NH_3.

Anforderungen: Die Papiere sollen obigen Grenzwerten entsprechen.

Charta sinapisata und Linteum Sinapis — Senfpapier und Senfleinwand (nach K. Dieterich).

a) Senfmehlmenge. Man löst durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

b) Senfölbestimmung. Nachdem man das Senfmehl gewogen hat, bringt man es in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, übergießt es mit 50 ccm Wasser von 20—25° C und läßt das gut verschlossene Kölbchen unter öfterem Umschwenken 10 Minuten bei derselben Temperatur stehen. Hierauf verfährt man genau so, wie unter Semen Sinapis, Abt. Drogen, angegeben ist.

	I. Grobes Mehl.	
Grenzwerte:	Grobes Senfmehl auf 100 qcm:	2,016—4,551 g
	Senföl auf Mehl berechnet:	0,89 —1,57 Proz.
	II. Feines Mehl.	
	Feines Senfmehl auf 100 qcm:	1,50—2,991 g
	Senföl auf Mehl berechnet:	0,80—1,44 Proz.
	III. Leinwand.	
	Senfmehl auf 100 qcm:	2,1 —2,711 g
	Senföl auf Mehl berechnet:	1,11—1,21 Proz.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. V. entsprechen. 100 qcm müssen mindestens 0,0119 g Allylsenföl liefern.

Die Prüfung des Deutschen Arzneibuches V. stützt sich auf die Gadamersche Methode und ist nach dieser auszuführen.

Collemplastra — Kautschukpflaster.

Die in der Medizin jetzt am meisten gebräuchlichen Kautschukpflaster müssen in erster Linie auf ihren Gehalt an Kautschuk untersucht werden.

Bestimmung des Kautschuks: Siehe K. Dieterich, „Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk in K.-Pflastern", Pharm. Ztg. 1903, Nr. 78, weiterhin Helfenberger Annalen 1903.

Emplastra — Pflaster.

Die allgemeine Methode ist die, daß man den Wassergehalt bestimmt.

a) Wassergehalt. Man trocknet 1 g in einem gewogenen Porzellanschälchen, das möglichst flach gewählt wird, im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Die auch verschiedentlich durchgeführten Glycerinbestimmungen sind so unsicher, daß erst noch eine zuverlässige Methode abgewartet werden muß, bevor man aus der — beispielsweise mit Alkohol — erhaltenen Glycerinmenge Schlüsse zu ziehen berechtigt ist.

Grenzwerte (nach E. Dieterich).

	Proz. Wasser
Empl. adhaesivum	1,2 —4,40
- - mite	1,57—4,50
- - nigrum	2,20
- Ammoniaci	10,05
- Cerussae	0,80—3,77
- consolidans	4,75—5,55
- fuscum	0,30—2,90
Hydrargyri	1,05—1,25
Lithargyri	0,75—3,20
- - comp.	1,50—3,50
- - - rubrum	2,05—2,95
- oxycroceum officinale	3,07—5,80
- - venale	4,60—6,50
- Picis irritans	8,52
- saponatum	3,10—7,80
- - rubrum	4,65—7,00
- stomachale	3,60—4,70

Im allgemeinen ist die Forderung zu stellen, daß die Pflaster, besonders das Bleipflaster, möglichst wasserfrei seien, da ein zu hoher Gehalt an Wasser in den mit Harzen usw. gemischten Pflastern Zersetzung der Harzseifen und Fettseifen hervorruft.

Extracta fluida — Fluidextrakte.

Man zieht nach der allgemeinen Untersuchungsmethode folgende Punkte in Betracht:

a) Identitätsnachweis. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

c) Trockenrückstand bei 100° C. 5 g dampft man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

d) Asche. Den Trockenrückstand verascht man.

e) Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V. Diese wird bei denen, welche offizinell sind, ausgeführt.

Die spezifischen Gewichte und Trockenrückstände resp. die bisher erhaltenen Grenzwerte, ebenso die Identitätsreaktionen finden sich vereinigt im I. Dezennium der Helfenberger Annalen von E. Dieterich, und zwar S. 334—346 und 275—301. Eine spezielle Methode ist für Kolafluidextrakt und Hydrastisfluidextrakt nötig.

Extractum Colae fluidum aus ungerösteten Nüssen.

(Nach K. Dieterich.)

a) Gesamtalkaloid. 20 g des Kolafluidextraktes dampft man bis zur Sirupkonsistenz oder so lange ein, bis aller Alkohol entfernt ist, und behandelt den Rückstand wie unter Nuces Colae angegeben. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „Gesamtalkaloid".

b) Freies und gebundenes Alkaloid. 20 g des Kolafluidextraktes dampft man zur Sirupdicke ein, bis aller Alkohol entfernt ist, und behandelt den Rückstand, wie unter Nuces Colae angegeben. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „freiem Koffein". Durch Subtraktion des freien Koffeins vom Gesamtalkaloid erhält man das „gebundene Koffein".

Die Reinigung des Koffeins ist überhaupt nur mit Säure deshalb möglich, weil manche Fluidextrakte Glycerin enthalten, von welchem das Koffein nur durch Säure und nicht durch Wasser oder Alkohol getrennt werden kann.

c) Asche
d) Spezifisches Gewicht
e) Trockenrückstand bei 100° C } nach bekannter Methode.

f) Identifizierung. Die Identifizierung des Kolafluidextraktes bewerkstelligt man entweder aus dem erhaltenen Alkaloidrückstand oder aus dem Extrakt selbst. Entweder identifiziert man die aus dem Extrakt nach obiger Methode erhaltenen Alkaloidrückstände durch die Purpurfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak, wobei bekanntlich Amalinsäure = Tetramethylalloxanthin gebildet wird, oder man dampft 20 g Extrakt ein, reibt mit Ammoniak an und schüttelt mit Äther

aus. Der verdunstete Äther hinterläßt einen allerdings unreinen Rückstand, der aber auch die Amalinsäurereaktion mit obigen Reagenzien zeigt.

Grenzwerte:		
	Gesamtkoffein:	0,95 — 1,5 Proz.
	Freies Koffein:	0,110— 0,810 -
	Gebundenes Koffein:	0,03 — 1,019 -
	Spez. Gew. bei 15° C:	0,974— 0,976
	Trockenrückstand:	14,0 —17,0 Proz.
	Asche:	1,04 — 1,42 -

Anforderungen: Soll aus den wirksameren ungebrannten Nüssen hergestellt sein, was sich aus obigen Zahlen ergibt.

Extractum Hydrastis canad. fluidum — Hydrastisfluidextrakt.

a) Alkaloidbestimmung (nach Beckurts). Man versetzt zur Bestimmung des Hydrastins 10 ccm des Fluidextraktes mit 20 ccm Bleiessig und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. 50 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, wieder mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und filtriert. 50 ccm Filtrat = 2,5 ccm Fluidextrakt werden auf dem Wasserbade vom Weingeiste befreit, der Rückstand wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Von den vereinigten ätherischen Ausschüttelungen wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure aufgenommen, einige Minuten erwärmt, filtriert und das Filter mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat wird die überschüssige Säure mit $^1/_{100}$ N.-Alkali und mit Cochenillelösung zurücktitriert. (Die angew. 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure sind = 50 ccm $^1/_{100}$ N.-HCl zu setzen.) 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure = 0,00383 Hydrastin.

Grenzwerte: 1,5—2,5 Proz. Hydrastin.

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V. Dasselbe verlangt mindestens 2,2 Proz. Hydrastin.

Extracta spissa et sicca — Dicke und trockene Extrakte.

Die allgemeine Methode, diese Extrakte zu untersuchen, ist nach E. Dieterich folgende:

a) Identitätsreaktionen. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Verlust bei 100° C. 2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Schälchen aus Platin bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

c) Asche. Das getrocknete Extrakt verascht man.

d) Prüfung nach dem deutschen Arzneibuch V. Man führt diese bei denen, welche offizinell sind, aus.

Sämtliche Grenzwerte ersehe man aus: E. Dieterich, I. Dezennium der Helfenberger Annalen, S. 302—333.

Sämtliche Identitätsreaktionen: I. Dezennium der Helfenberger Annalen, S. 270—333.

Spezielle Methoden wendet man an für die narkotischen Extrakte.

Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami, Strychni.

a) Identitätsreaktionen. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V. bei Extr. Belladonnae, Hyoscyami und Strychni. Dasselbe verlangt bei Extr. Belladonnae mindestens 1,5 Proz., bei Extr. Hyoscyami mindestens 0,5 Proz., bei Extr. Strychni mindestens 16,00 Proz.

Es entsprechen 1 ccm $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 = 0,0028919 Atropin,
= 0,0028919 Hyoscyamin,
= 0,00533 Akonitin;
1 ccm $^1/_{20}$ N.-H_2SO_4 = 0,0182 Strychnin und Brucin (zu gleichen Teilen)

Grenzwerte: siehe E. Dieterich. I. Dezennium der Helfenberger Annalen, S. 311, 314, 315, 326, 331, 332.

Extractum Opii — Opiumextrakt (nach E. Dieterich).

a) Alkaloidbestimmung. Man löst 3 g in 40 g Wasser, vermischt, aber unter Vermeidung unnötigen Schüttelns, mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrats = 2 g Opiumextrakt behandelt man weiter, wie unter Opium (siehe Drogen) angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2 g Opiumextrakt und gibt mit 30 multipliziert die Morphinprozente des respektiven Opiums.

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V. Dasselbe verlangt 20,00 Proz. Morphin.

c) Identitätsnachweis. Siehe allgemeine Methode.

d) Verlust bei 100° C.

e) Asche.

Grenzwerte: siehe I. Dezennium der Helfenb. Annalen, S. 328.

Extractum Ferri pomati — Apfelsaures Eisenextrakt.

a) Aschebestimmung. 2 g Extrakt verascht man in einem Tiegel, glüht, bis konstantes Gewicht eingetreten ist, und wägt.

b) Verlust bei 100° C.

c) Eisenbestimmung. Man löst die Asche in 5—10 ccm Salzsäure, kocht mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt auf 100 ccm. Die Lösung filtriert man durch ein trockenes Filter. 50 ccm des Filtrats versetzt man mit Ammoniak in geringem Überschuß und erhitzt die Mischung so lange, bis sich alles Eisen abgeschieden hat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des gefundenen Eisenoxyds mit 0,7 multipliziert ergibt das Eisen.

Oder man berechnet nach dem Ansatz:

$$160\ Fe_2O_3 : 112\ Fe_2 = \text{gef. Menge } Fe_2O_3 : x$$

Grenzwerte: Verlust bei 100° C: 20—30 Proz.
Asche: 9—25 -
Fe: 6— 7 -

Extrakte mit mehr als 7,5 Proz. Fe sind nicht haltbar.

d) Eisenbestimmung nach dem D. A. V. Dasselbe verlangt mindestens 5,00 Proz. Fe.

Tincturae — Tinkturen.

Die allgemeine Methode, nach der man Tinkturen untersucht, ist folgende:

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Trockenrückstand bei 100° C. 10 g dampft man in einem gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Säurezahl (nach K. Dieterich). 1 g Tinktur vermischt man mit 200 ccm 90 proz. Spiritus und titriert mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und Phenolphtalein bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter KOH mit 5,616 multipliziert ergibt die Säurezahl.

d) Verseifungszahl (nach K. Dieterich). 3 g der betreffenden Tinktur versetzt man mit 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, kocht offen eine Stunde auf dem Dampfbad und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 500 ccm Wasser auf und titriert mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurück. Bei stark gefärbten Lösungen verdünnt man auf 1 Liter.

Eine Filtration ist nicht vorzunehmen.

Die Anzahl der gebundenen Kubikzentimeter KOH mit 28,08 multipliziert gibt die Verseifungszahl.

Man berechnet auf 3 g, nicht auf 1 g.

e) Prüfung nach dem D. A. V. Man führt dieselbe bei denen, welche offizinell sind, aus.

Die für die Beurteilung der Tinkturen sehr brauchbare Kapillaranalyse von Kunz-Krause kann nur erwähnt werden, da es bisher nicht gelungen ist, farbige Reproduktionen der Bänder herzustellen.

Für verfälschte Tinkturen sei auf die Abhandlung von K. Dieterich, Pharm. Zentralhalle 1899, Nr. 4, „Die Wertbestimmung der Tinkturen“ verwiesen.

Folgende Tabelle soll nach dem heutigen Stand der Wissenschaft die Grenzwerte vereinigen:

Grenzwerte.

Nr.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand Proz.
1	Absinthii D. A. IV	8,40— 8,96	28,00— 68,10	2,22— 3,21
2	Aconiti D. A. IV	3,36— 3,62	43,31— 46,39	1,45— 3,12
3	Aloes D. A. IV	25,40—25,67	117,60—162,00	8,60—15,87
4	- composita D. A. IV	5,32— 8,40	43,40— 65,80	2,30— 3,80
5	amara D. A. IV	6,72— 7,00	56,00— 58,80	3,96— 5,81
6	Arnicae D. A. IV	8,96— 9,52	26,00— 37,80	1,05— 2,24
7	- duplex	9,80—12,23	36,40— 61,60	2,25— 4,31

Nr.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand Proz.
8	aromatica D. A. IV	3,64— 6,72	19,60— 32,20	1,56— 2,15
9	Asae foetidae Ph. G. II	7,00— 9,52	46,20— 50,00	6,54—10,32
10	Aurantii D. A. IV	9,24—10,36	82,60—104,30	6,52— 8,26
11	Benzoes officin. D. A. IV	31,63—33,04	129,20—135,80	13,48—16,93
12	- venalis	19,88—25,48	70,00—128,60	10,18—15,87
13	Cannabis indicae Ph. G. II	5,18— 5,46	21,00— 28,00	3,45— 4,82
14	Cantharidum D. A. IV	4,48— 6,16	18,40— 23,80	1,15— 2,85
15	Capsici D. A. IV	5,32— 5,88	18,20— 22,40	1,02— 1,87
16	Cascarillae Ph. G. I	4,48— 6,16	16,80— 32,80	1,37— 2,24
17	Catechu D. A. IV	22,12—22,68	79,80— 82,00	7,31—11,52
18	Chinae D. A. IV	9,24—11,76	72,80— 81,20	4,59— 6,90
19	- composita D. A. IV	9,52—10,92	57,40 — 72,80	4,46— 6,91
20	Chinoidini	30,24—31,08	89,60 — 95,20	8,88—12,01
21	Cinnamomi Ceylanici	5,74— 6,14	35,00— 36,40	1,56— 1,87
22	- D. A. IV	4,20— 4,76	18,20— 23,80	1,62— 2,47
23	Colchici D. A. IV	3,92— 4,48	15,40— 26,60	1,07— 2,06
24	Colocynthidis D. A. IV	3,36— 4,00	18,20— 20,00	1,60— 2,65
25	Digitalis D. A. IV	7,28—10,33	28,00— 44,80	1,93— 3,24
26	- aetherea Ph. G. I	4,76— 7,56	26,60— 33,30	1,38— 2,16
27	Euphorbii Ph. G. I	4,06— 6,16	22,40— 30,80	4,30— 490,
28	Ferri acetici Rademacheri	71,68—86,80	190,80—238,00	—
29	- chlorati aetherea D. A. IV	7,00— 7,56	95,20 100,80	—
30	- composita	3,36— 5,88	8,40— 26,60	15,50—18,50
31	- pomata D. A. IV	17,64—18,48	95,20—108,80	5,33— 7,90
32	fumalis	19,04—19,60	70,00— 72,00	—
33	- duplex	32,62—33,00	126,00—128,00	—
34	Gallarum D. A. IV	36,40 — 38,36	224,00—266,00	11,76—16,12
35	Galangae	6,58— 7,28	30,80— 36,40	2,03— 2,58
36	Gentianae D. A. IV	5,50— 7,56	56,00— 64,40	5,26— 8,36
37	Guajaci Ph. G. I	22,40—23,80	58,80— 63,00	12,81 16,91
38	- ammoniata	29,68—30,80	61,60— 63,00	15,33—15,41
39	Hellebori viridis Ph. G. I	5,32— 6,16	23,80— 28,00	1,75— 2,12
40	Ipecacuanhae Ph. G. II	4,48 — 5,18	21,00— 25,20	1,41— 1,98
41	Lobeliae D. A. IV	5,60— 5,88	26,60— 30,80	1,21— 1,91
42	Macidis Ph. G. I	4,76— 5,04	23,80— 26,60	1,46— 3,15
43	Myrrhae D. A. IV	5,88— 7,28	40,60— 71,40	4,11— 7,19
44	Opii benzoica D. A. IV	14,00— 15,00	30,80— 47,60	6,35— 6,59
45	- crocata D. A. IV	14,00—17,08	58,80— 89,60	4,78— 6,92
46	- simplex D. A. IV	6,72 — 17,08	49,00— 65,80	4,00— 5,81
47	Pimpinellae D. A. IV	4,20— 6,16	38,50— 43,30	2,79— 4,41
48	Pini composita Ph. G. I	8,68— 8,96	37,80— 47,60	3,24 4,99
49	Ratanhiae D. A. IV	2,80— 5,88	72,80— 81,20	5,92 7,14
50	Resinae Jalapae Ph. G. I	4,48— 5,88	50,40— 53,20	7,49— 8,67
51	Rhei aquosa D. A. IV	4,20— 6,16	19,60— 32,20	4,49— 5,50
52	- vinosa D. A. IV	8,96— 9,24	110,60 — 254,80	14,00 —21,50
53	Scillae D. A. IV	6,58 — 8,40	19,60— 21,00	8,15— 14,21
54	- kalina Ph. G. I	3,92— 4,48	5,60— 7,00	1,51— 2,14
55	Secalis cornuti Ph. G. I	4,20— 4,48	11,20— 15,40	0,86— 2,20
56	Spilanthis comp. Ph. G. I	9,80—12,32	43,40— 51,80	3,89 — 5,13
57	Strophanthi D. A. IV	2,21— 3,92	12,60— 19,60	1,15— 2,05
58	Strychni D. A. IV	3,64— 6,16	14,00— 25,80	0,85— 1,58
59	Valerianae D. A. IV.	2,52— 5,88	33,60— 51,80	3,82— 5,83
60	- aetherea D. A. IV	4,48— 5,88	18,20— 25,20	1,06— 2,34
61	Vanillae Ph. G. I	8,40— 8,68	50,40 58,80	3,85— 4,63
62	Veratri D. A. IV	3,92 — 4,20	25,20— 32,20	1,35— 2,10
63	Zingiberis D. A. IV	2,80— 5,60	12,60— 21,00	0,73 1,27

Für Tinct. Digitalis, Opii und Strychni machen sich folgende spezielle Bestimmungen nötig:

Tinctura Digitalis — Fingerhuttinktur.

Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man dampft 200 g Tinktur im Wasserbad auf ca. 20 g ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, verdünnt auf 222 g und verfährt, wie bei Folia Digitalis angegeben.

Grenzwerte: Digitoxingehalt: 0,013—0,039 Proz.

Tinctura Opii simplex et crocata — Einfache und safranhaltige Opiumtinktur.

Morphingehalt (nach E. Dieterich).

50 g Opiumtinktur (simplex oder crocata) dampft man in tarierter Schale auf dem Wasserbad auf 15 g ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von 38 g, versetzt diese mit 2 ccm N.-Ammoniak, mischt durch einmaliges Schütteln und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 32 g dieses Filtrates = 40 g Tinktur behandelt man nun weiter, wie unter Opium angegeben wurde. Das Gewicht des Morphins mit 2,5 multipliziert ergibt den Morphingehalt der Tinktur nach Prozenten, mit 26,5 multipliziert erhalten wir die Morphinprozente des betreffenden Opiums.

Grenzwerte:	crocata:	simplex:
Spez. Gew. bei 15° C	0,980— 0,984;	0,974— 0,978
S.-Z.:	14,0 —17,08;	6,72 —17,08
V.-Z.:	58,80 —89,60;	49,0 —65,80
Trockenrückstand:	4,78 — 6,92 Proz.;	4,0 — 5,81 Proz.
Alkaloid:	1 -	1 -

Anforderungen: Sollen obigen Grenzwerten und dem deutschen Arzneibuch V. entsprechen.

Tinctura Strychni — Brechnußtinktur.

Alkaloidbestimmung nach dem D. A. IV.

Anforderungen: Sollen nachstehenden Grenzwerten und dem D. A. V, entsprechen.

Grenzwerte:

Spez. Gew. bei 15° C:	0,896— 0,909
S.-Z.:	3,64 — 6,16
V.-Z.:	14,0 —25,80
Trockenrückstand:	0,85 — 1,58 Proz.
Alkaloid:	0,25 -

Unguenta et Pastae — Salben und Pasten

(nach E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man befreit eine möglichst geringe Menge der zu untersuchenden Salbe mit Petroläther auf dem Objektträger vom Fett.

Die zurückbleibende Substanz bettet man in flüssiges Paraffin und verteilt durch gelindes Reiben mit dem Deckgläschen möglichst fein. Man bringt das Präparat unter ein Mikroskop und stellt die Maximalgröße der einzelnen Teilchen fest. Zum Messen bedient man sich eines Okularmikrometers 5 mm = 100 Teilstriche bei 590 facher Vergrößerung. 1 Teilstrich = 0,00135 mm = 1,35 μ.

Bei **Unguentum Hydrargyri cinereum** bestimmt man außer der Maximalgröße der Quecksilberkugeln noch den

Quecksilbergehalt. Nach dem D. A. IV sollen 3 g graue Quecksilbersalbe nach Entfernung des Fettes durch Äther nahezu 1 g Quecksilber hinterlassen. Besser nimmt man etwas mehr, 5—10 g Salbe in Arbeit und übergießt dieselbe in einem kleinen gewogenen Becherglase (v. 100—150 ccm Inhalt) mit ungefähr 30 g Äther. Unter Umschwenken und eventuellem gelinden Erwärmen löst man das Fett, läßt recht gut absetzen und gießt die ätherische Fettlösung vorsichtig von dem Quecksilberschlamm ab. Man wiederholt diese Behandlung nochmals mit weniger Äther und gibt nach dem nochmaligen Abgießen 1—2 ccm Sol. Stanni chlorati hinzu. Durch gelindes Erwärmen findet ein schnelles

Grenzwerte.

		Maximal größe in μ
Unguentum:	Acidi borici D. A. IV	263,25
	- concentratum	251,10
	- salicylici	206,55
	Bismuti subnitr. concentratum	87,75
	Cerussae D. A. IV	43,20
	- concentratum	37,80
	Chrysarobini concentratum	132,30
	Hydrargyri album D. A. IV	41,00
	- - concentratum	64,80
	- cinereum D. A. IV	25,65
	- durum	20,25
	- rubrum	40,50
	- - concentratum	80,00
	Jodoformii concentratum	216,00
	Minii rubrum concentratum	60,00
	Resorcini concentratum	160,65
	sulfuratum	95,85
	- concentratum	76,95
	- compositum concentratum	128,25
	Tartari stibiati	67,20
	Wilkinsonii	103,95
	Zinci D. A. IV	33,75
	- concentratum	6,75
Pasta:	salicylica m. gelb. Vasel.	20,25
	- m. weißer Vasel.	43,20
	Zinci	36,45
	- mit Loretin	101,25

Diese Grenzen sollen gut verriebene Salben im allgemeinen nicht wesentlich überschreiten.

und vollständiges Zusammenfließen der Quecksilberkügelchen statt. Nach dem Auswaschen des Zinnsalzes mit Wasser, dann mit etwas Alkohol und Äther kann man bei 30—40° C trocknen oder auch das Becherglas mit einem sauberen Tuche auswischen und sofort zur Wägung bringen. Nach dieser Methode ist man sicher, das Quecksilber frei von jeglichen Verunreinigungen zu erhalten, und die Bestimmung geht schnellstens zu erledigen.

Mit diesen Methoden sind diejenigen für die galenischen Präparate und für die Drogen bei weitem nicht erschöpft. Bei dem beschränkten Platz haben jedoch nur die wichtigsten Methoden und die notwendigsten Momente zur Beurteilung Platz finden können; in bezug auf die diesbezügliche Literatur sei auf die in der Einleitung zu Drogen und galenische Präparate gegebene Literaturaufstellung verwiesen.

Kautschuk und Kautschukwaren.

Von

Dr. Fritz Frank und Dr. Eduard Marckwald in Berlin.

A. Rohkautschuk und vulkanisierter Kautschuk.

Als Kautschuk bezeichnet man die festen Massen, die aus den Milchsäften verschiedener Pflanzen durch chemische oder mechanische Mittel gewonnen sind. Die Kautschuk liefernden Pflanzen gehören zumeist den Familien der Euphorbiaceen, Asklepiadeen und Apocynaceen an. Ihre Heimat befindet sich teils in Süd- und Zentralamerika, teils in Afrika, teils endlich in Hinterindien und auf den angrenzenden Inseln. Eine sehr beträchtliche Menge Kautschuk wird bereits heute aus den Plantagen geliefert. Man kennt eine große Anzahl verschiedener Kautschuksorten, die nicht nur der Herkunft und dem Äußeren nach sich wesentlich voneinander unterscheiden, sondern die auch in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mancherlei Abweichungen untereinander zeigen. Das allen Kautschukarten Gemeinsame und deren Wert Bedingende ist die Kautschuksubstanz. Diese, nach einem Vorschlage von Weber noch heute Polypren genannt, ist nach den grundlegenden Arbeiten von Harries (Ber. 38, 1195; 1905) ein Dimethylcyclooctadien. Harries hat das Vorliegen eines derartig konstituierten Körpers nicht nur durch Abbau, sondern auch durch den Aufbau desselben aus dem Isopren (vergl. auch Thilden) sehr wahrscheinlich gemacht. Das Isopren ist synthetisch von Euler bereitet und in seiner Konstitution aufgeklärt. Die Bruttoformel der Kautschuksubstanz ist demnach: $(C_{10}H_{16})$. Sie unterscheidet sich bei den Handelssorten verschiedener Provenienz wahrscheinlich durch die molekulare Struktur und den Grad der Polymerisation, wodurch die tatsächlich vorhandene Mannigfaltigkeit bei prozentisch gleicher Zusammensetzung erklärlich wird. Neben der verschiedenen Struktur und Größe des Moleküls wird die erhebliche Verschiedenheit der Rohkautschuksorten durch Fremdkörper bedingt, die entweder dem Milchsaft selbst entstammen oder, sei es aus Unkenntnis, sei es in betrügerischer Absicht, bei der Gewinnung hinzugefügt worden sind. Auch können solche Fremdkörper durch chemische Veränderungen, welche die Rohware beim Lagern und Transport erleidet, entstanden sein. Wenn im folgenden also

schlechtweg von „dem Kautschuk“ die Rede ist, so darf nicht vergessen werden, daß unter diesem Namen eine ganze Reihe chemisch zwar nahe verwandter, aber keineswegs immer identischer Körper zusammengefaßt wird.

Die Untersuchung und Wertbestimmung vom Rohkautschuk.

Die Erkennung und Bewertung der einzelnen Rohkautschuksorten, deren Preise sich oft um das Mehrfache voneinander unterscheiden, ist dem Fachmann durch mancherlei Merkmale ermöglicht, wie Farbe, Geruch, Geschmack, Elastizität, äußere Form usw. [1]. Auf diese Hilfsmittel kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, zumal die auf solche Kennzeichen gegründete Beurteilung der Rohprodukte nicht als analytische Methode zu bezeichnen ist.

Jeder Rohkautschuk enthält, wie bereits erwähnt, in Mengen, die nicht nur für die verschiedenen Handelssorten, sondern selbst für verschiedene Muster derselben Varietät stark wechseln, einerseits Wasser, andererseits organische und anorganische Verunreinigungen (Sand, Steine, Lehm, Rinde, Blätter, wasserlösliche Substanzen, Eiweiß usw.). Diese Verunreinigungen werden dem Kautschuk im Laufe der fabrikatorischen Reinigung zum größten Teil entzogen, und ihre Gesamtsumme pflegt als Wasch- oder Walzenverlust bezeichnet zu werden. Es hat absolut keinen Wert, an kleinen Mustern (einigen Grammen) einer Kautschukpartie den Wasser- oder Aschengehalt dieser letzteren mit den üblichen Hilfsmitteln des Laboratoriums bestimmen zu wollen, da die Verteilung der Verunreinigungen in einer bestimmten größeren Partie eine höchst unregelmäßige und die Herstellung eines zuverlässigen kleinen Durchschnittsmusters vollständig unmöglich ist. Will man den Waschverlust bestimmen, so muß man vielmehr von einem gewogenen Durchschnittsmuster von wenigstens 100—250 g ausgehen und dieses in ganz derselben Weise, wie es in der Technik geschieht, auf der Waschwalze mit Wasser behandeln. Die Waschwalze des Laboratoriums soll sich bis auf die Ballenlänge und ev. einen geringeren Ballendurchmesser, in keinem Konstruktionsteil von der Walze des Betriebs unterscheiden.

Jeder gewaschene Rohkautschuk enthält neben der eigentlichen Kautschuksubstanz noch in wechselnder Menge organische, sauerstoffhaltige Körper, deren Natur bisher noch wenig aufgeklärt ist. Es sind dies die sogenannten „Kautschukharze“. Eine Kautschuksorte ist nach der noch gültigen Anschauung im allgemeinen um so wertvoller, je geringer der Gehalt an Kautschukharzen ist. Man sollte besser die Harze nicht nur der Menge nach,

---

[1] Vgl. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. Verlag von Steinkopf & Springer, Dresden 1899. Neu bearbeitet von Dr. Soskin, Gummikalender 1908. — Marckwald und Frank, Herkommen und Chemie des Kautschuks. Dresden 1904, und vieles andere.

sondern vor allem der Art nach als mehr oder weniger den Wert beeinträchtigende ansehen. Im Gegensatz zur eigentlichen unzersetzten Kautschuksubstanz sind die Kautschukharze in Alkohol, in Aceton und in Essigäther usw. löslich.

I. Bestimmung der Harze, des Wassers und der Asche im Rohkautschuk.

5 g der vorher gewaschenen und getrockneten Probe werden im Zuntzschen Extraktionsapparat, der von uns eine sachentsprechende Änderung erfahren hat, bis zur Erschöpfung (im allgemeinen 5—8 Stunden lang) mit Aceton extrahiert. Die Probe wird zur Extraktion am besten in eine möglichst papierdünne Platte ausgezogen oder in sehr schmale Streifchen zerschnitten, auf einem Batiststreifen ausgebreitet, ein zweites Stoffstück darüber gelegt und über einem Glasstab aufgerollt. (Fig. 140.) Vom Extrakt wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade das Aceton abdestilliert. Der Kolben wird dann bei 95° bis 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtszunahme des Kölbchens ist direkt die Harzsubstanz, welche besser als acetonlösliche Substanz bezeichnet wird, da sie leicht etwas depolymerisierten Kautschuk mit enthalten kann. Der ungelöst gebliebene Kautschuk wird vom anhaftenden Lösungsmittel durch Trocknen bei 75 bis 90° C oder im luftverdünnten Raum befreit. Der Gewichtsverlust dieses Rückstandes, abzüglich des durch direkte Bestimmung ermittelten Harzgehaltes, wird als Wassergehalt angenommen. Guter Kautschuk haftet nach dem Trocknen nicht am Stoff.

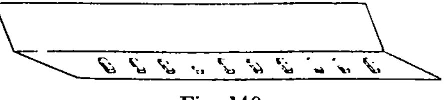


Fig. 140.

Folgende kleine Tabelle enthält den durchschnittlichen Harzgehalt einiger (vorher gewaschener) wichtiger Kautschuksorten.

Parakautschuk (1,0—4,5)	im Mittel	2,0	Proz.
Bolivian Para	- -	3,1	-
I Rio Sheet	- -	8.3	-
Columbia	- -	5.0	-
Ober-Congo (4,0—9,0)	- -	6,5	-
Unter-Congo	- -	4,5	-
Lagos	- -	4,5	-
Sierra Leone (4,0—7,0)	- -	5,5	-
Kassai, rot	- -	4,4	-
Java	- -	4.0	-
Borneo I	- -	10,5	-
Ceylon	- -	3,2	-
Plantagen Kickia	- -	7,5	-
Plantagen Maintet	- -	5,0	-
Guayule	- -	18,0	-
Pontianak	- -	85,0	-

In der Technik werden dem Kautschuk die Harze meist nicht entzogen, sondern das harzhaltige Produkt wird direkt verarbeitet. Die Bestimmung des Harzgehaltes erfolgt also nur, um ein Maß für die relative Güte des gereinigten Materials zu erhalten. Wir wiesen bereits oben darauf hin, daß auch die Art des Harzes von Wichtigkeit ist[1]).

Neben der Bestimmung des Harzes ist die direkte Wasserbestimmung neben der vorhererwähnten indirekten wichtig. Dieselbe wird am besten im gewöhnlichen Trockenschrank bei 90—95° C oder im luftverdünnten Raum bei niedriger Temperatur ausgeführt. Ebenso ist die direkte Aschenbestimmung und deren qualitative Untersuchung von Wert. (Ausführung s. S. 856.)

II. Direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz.

Zur direkten Bestimmung der Kautschuksubstanz sind zwei brauchbare Methoden vorhanden. Diese basieren auf der Bildung von Derivaten des Cyclooctadiens, und zwar des Tetrabromides, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Kautschuk nur zum sehr kleinen Teil oder auch gar nicht löslich ist und daher aber auch die unlöslichen Verunreinigungen mit einschließen kann, und dem Nitrosit (von Harries) oder Nitrosat (Alexander), welche ihrer sehr günstigen Löslichkeitseigenschaften wegen relativ rein erhalten werden können. Auf die besonderen wissenschaftlichen Einzelheiten dieser Arbeitsweisen und eine Kritik der Arbeiten soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es soll nur erwähnt werden, daß im Grunde das Tetrabromid nach Budde gute Werte zu geben vermag und einfach in der Darstellung ist. Für die analytischen Werte beim Rohkautschuk ist es beim Nitrosit annähernd gleich, ob man nach Harries oder Alexander seine Berechnung und die Arbeitsweise ausführt, da man ja ganz absolute Werte bei den Rohkautschuken ohne eine eingehendere Vorreinigung doch nicht erhält. und die Werte für den Zweck der annähernden direkten Bestimmung genügend zuverlässige sind.

a) Die Bestimmung der Kautschuksubstanz als Tetrabromid nach Budde[2]).

0,15—0,2g der feingeschnittenen, trockenen Kautschukprobe werden mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 übergossen und 24 Stunden zur Quellung beiseite gestellt. Zum gequollenen Kautschuk werden darauf 50 ccm Bromierungsflüssigkeit (auf 1000 ccm CCl_4 6 ccm Brom und 1 g Jod)

---

[1]) Hinrichsen und Marcusson berichten in der Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 49; 1910 über einen Versuch zur Charakterisierung der Kautschukprovenienz aus Eigenschaften der Harze. Sie bestimmten die Verseifbarkeit und die optische Aktivität der Harze aus einer Anzahl Kautschukarten. Leider werden diese Eigenschaften nennenswert durch die Art der Aufbereitung der Milchsäfte beeinflußt, so daß man mit positiven Ableitungen aus derartigen Werten für die Zusammensetzung von Kautschukmischungen heute noch sehr vorsichtig sein muß.

[2]) Gummi Zeitung 24, S. 4.

gegeben, die man 6 Stunden unter bisweiligem Bewegen der Flüssigkeit einwirken läßt. Nach dieser Zeit setzt man das halbe Volumen Alkohol hinzu, schüttelt kräftig um und läßt die Nacht über stehen. Die jetzt vollständig klare Flüssigkeit wird durch ein halogenfreies, sogenanntes quantitatives Filter filtriert, der Rückstand mit einem Gemisch von zwei Teilen CCl_4 und einem Teil Alkohol nachgespült, darauf mit reinem Alkohol ausgedrückt und nun mit 30—40 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen. Die Mischung bleibt 3—4 Stunden stehen, dann gibt man 50 ccm Benzin hinzu. Nach Klärung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit wird durch das Filter der Alkoholfällung filtriert und der Rückstand im Kolben sowie der Filterinhalt durch Abspülen mit Alkohol völlig von Bromresten befreit. Jetzt wird das ganze Filter samt Inhalt in den Kolben gegeben, 25 ccm $^1/_5$ N.-Silberlösung und 20 ccm konzentrierte Salpetersäure (spez. Gewicht 1,40) zugesetzt und auf einem Asbestdrahtnetze erhitzt. Der Kolben bleibt dabei mit einem Trichter bedeckt.

Wenn alle zusammenhängenden Stückchen von Bromkautschuk in gelbes Bromsilber verwandelt sind, wird das Erhitzen unterbrochen und nach dem Erkalten unter Zusatz von Ferriammoniumsulfat mit $^1/_5$ N.-Rhodanammonium nach Volhard das nicht verbrauchte Silbernitrat zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Silbernitrat wird das Brom und aus dem Brom der Kautschuk berechnet.

$$\text{Brom} \times 0{,}425\ \text{g} = \text{Kautschuk.}$$

b) Die Bestimmung der Kautschuksubstanz als Nitrosit bzw. Nitrosat.

Die Methode zur Bestimmung der Kautschuksubstanz in rohen oder gewaschenen Kautschuken, welche darauf beruht, den Kautschukkohlenwasserstoff in das Nitrosit oder Nitrosat überzuführen, ist begründet durch Forschungen von C. Harries (Ber. **34**, 2991; 1901 und **36**, 1937; 1903). Fendler (Gummizeitung **18**, 848; 1904) hat diese Arbeitsweise für den allgemeinen analytischen Gebrauch vorgeschlagen. Später hat Dietrich (Pharm. Ztg. **1903**, Nr. 78) auf diesem Wege die Kautschukbestimmung in Pflastern ausgebildet. Dann wurde das endgültige Verfahren etwa gleichzeitig von Harries und Alexander unabhängig voneinander ausgearbeitet. Beide Forscher kommen, wie oben gesagt, zu guten Ergebnissen, obwohl jeder eine andere Verbindung als das endgültige Reaktionsprodukt anspricht. Diese mehr auf wissenschaftlichem Gebiet liegende Frage findet auf beiden Seiten eine Begründung. Für die rein technische Analyse ist diese Frage, wie oben erwähnt, nebensächlich, da beide Arbeitswege und Berechnungen befriedigende Resultate ergeben. Der Vorzug dieser Arbeitsweise dem Bromidverfahren gegenüber ist darin zu finden, daß diese Verbindung, die wir mehr nach Harries „Nitrosit" nennen möchten, durch Umlösen leicht zu reinigen ist. Der Nachteil dem Bromidverfahren gegenüber liegt darin, daß das Nitrosit schwer zu trocknen und langwieriger in der Darstellung ist.

1. Ausführung nach Alexander. (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1355; 1907.)

Bei der Darstellung der nitrosen Gase verfährt Alexander wie folgt:

Eine Kochflasche von 500 ccm Inhalt wird halb mit konz. Salpetersäure (D. 1,40) gefüllt, 4—5 erbsengroße Stückchen fester Stärke werden eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Wird der Gasstrom schwächer, so fügt man von neuem 2—3 Stückchen Stärke zu. Die Entwickelung des Salpetrigsäuregases gestaltet sich so zu einem sehr einfachen Prozeß. Der Apparat ist in der nebenstehenden

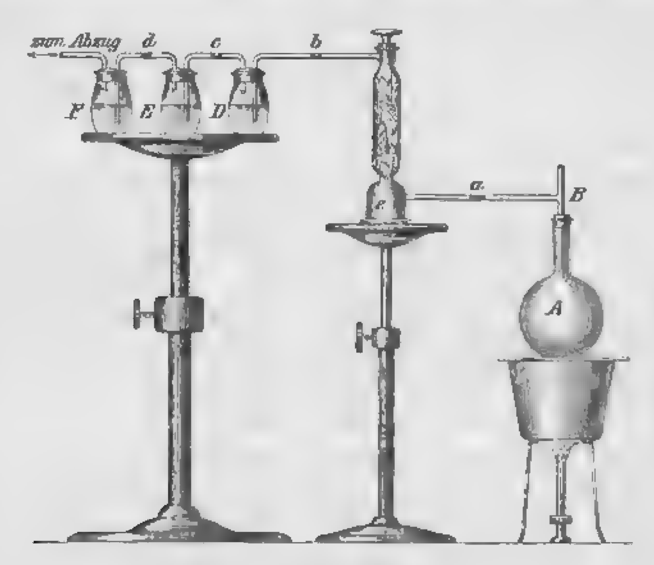
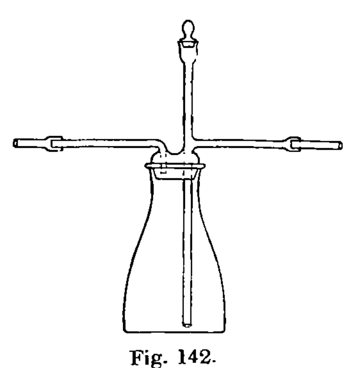


Fig. 141 (nach Alexander).

Abbildung (Fig. 141) veranschaulicht. *A* ist die Kochflasche zur Entwicklung der nitrosen Gase, *B* ein T-Rohr zur Einführung der Stärkestückchen, *C* ist ein mit glasiger Phosphorsäure gefüllter Trockenturm, *D*, *E*, *F* sind die eigentlichen Zersetzungskölbchen, die mit Glasstopfen und in diese eingeschmolzenen Glaszuführungsröhren versehen sind. (Siehe Fig. 142.) Die Verbindungen bei *a*, *b*, *c*, *d* werden am besten durch Schliffe bewirkt.

In den Zersetzungskolben *D*, *E* und *F* werden je 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und ca. 0,5 g der genau gewogenen Probe gebracht, die vorher mit Aceton erschöpfend extrahiert worden war. Dann werden so lange nitrose Gase eingeleitet, bis auch der Inhalt des dritten Kölbchens vollständig mit Gas gesättigt ist. Die Verbindungem bei *b*, *c*, *d* werden nun gelöst und die Kölbchen über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird die Suspensionsflüssigkeit abgegossen, der Rückstand in Aceton gelöst, filtriert und das Filter mit Aceton ausgewaschen. Die gesamte Acetonlösung wird dann in Kölbchen von derselben Art, wie sie zur Nitrosierung benutzt werden, bei 45° nicht übersteigender Temperatur im Wasserstoffstrome zur Trockne verdampft, wobei nur

geringe Anteile der Lösung auf einmal in das Kölbchen gebracht werden. Nach dem völligen Verdunsten des Acetons wird die Erwärmung bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, was nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Das so dargestellte Nitrosit bildet eine hellbraune glasige Masse. Wir haben bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens bei einer Versuchsreihe, die wir gemeinschaftlich mit L. Weber ausführten, gefunden, daß das Trocknen, weil die glasige Masse intensiv das Aceton zurückhält, so außerordentlich langwierig ist, daß dadurch das ganze Verfahren fast unanwendbar wird. Wir haben dadurch eine Erleichterung gefunden daß wir, nach dem Abdestillieren der größten Menge des Acetons, Äther zusetzen, wodurch die Hauptmenge des Reaktionsproduktes körnig pulvrig ausfällt und nun leichter getrocknet werden kann. Außerdem destilliert mit dem Äther das Aceton leichter ab und man kann auch ev. Rückstände des letzteren dadurch leichter entfernen, daß man wiederholt mit wenig Äther das bereits eingetrocknete Produkt befeuchtet.


Fig. 142.

Zur Berechnung dient nach diesem Arbeitsweg für Kautschuksubstanz folgender Wert:

1 g Kautschuk = 2,107 Alexandersches Nitrosat.

2. Harries arbeitet wie folgt (Ber. **35**, 4429; 1902):

In einer gleichen Apparatenanordnung, wie oben beschrieben, wird aus Salpetersäure spez. Gew. 1,3 durch arsenige Säure das nitrose Gas entwickelt und dann in die Kautschukquellung bzw. Lösung geleitet. Man verwendet auch hier eine Lösung aus genau 0,5 g vollkommen extrahiertem oder nach Harries durch Lösen und Ausfällen gereinigtem und entharztem Kautschuk. Die Lösung befindet sich hier in einem Becherglase von 150 bis 200 ccm Inhalt. Das Lösungsmittel ist Benzol, und zwar 75 ccm. Man leitet das Gas zwei Stunden in die Lösung unter Ersatz des verdunsteten Benzols, läßt dieselbe über Nacht stehen, befreit das ausgefallene Nitrosit vom Benzol, wäscht es mit Petroläther aus und löst in Essigäther. Um ganz sicher zu gehen, daß alle Kautschuksubstanz in das Nitrosit übergegangen ist, behandelt man die erhaltene Lösung nochmals bis zur Sättigung mit dem Salpetrigsäuregas, dampft dann den größten Teil des Lösungsmittels im Vakuum bei ca. 30° ab und gießt den Rückstand in ca. 400 ccm absoluten Äthers. Das Nitrosit fällt quantitativ aus und kann nun direkt nach dem Trocknen zur Wägung gebracht werden. Über die Eigenschaften desselben siehe a. a. O.

Bei der Berechnung wird folgendermaßen verfahren:

1 g Kautschuksubstanz entspricht der theoretischen Zusammensetzung und den Versuchsergebnissen nach 2,125 g Nitrosit.

Über die Vergleiche der beiden Arbeitsweisen und die chemische Aufklärung der Abweichungen im Endprodukt vgl. Gottlob, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 2213; 1907.

c) Wertbestimmung nach Schneider[1]).

Wir wenden sie mit geringer Abänderung der Originalmitteilung in folgender Weise an: 2—4, jedenfalls in keinem Fall über 5 g des rohen oder gewaschenen Kautschukmusters werden in 30 ccm Chloroform aufquellen gelassen und dann allmählich weitere 270 ccm des gleichen Lösungsmittels unter Umrühren hinzugefügt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der größte Teil des Kautschuks glatt in Lösung geht. Nur die mechanischen Verunreinigungen und einige in ihrer Zusammensetzung noch nicht genügend geklärte, stickstoff- und sauerstoffhaltige kautschukartige Produkte bleiben ungelöst. Die letzteren befinden sich in stark aufgequollenem Zustand in der Lösung, so daß sie nicht immer mit Sicherheit als ungelöste Substanz erkannt werden können. Die Lösung bzw. Mischung wird durch feine Seidengaze vom Rückstand getrennt und der letztere sorgfältig gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht. (Vgl. hierüber auch Spence[2]). Das Filtrat oder ein gewogener bzw. gemessener Teil desselben wird auf 60° bei aufgesetztem Rückflußkühler erwärmt und unter fortwährendem Umrühren Alkohol tropfenweise hinzugefügt, so daß die von jedem Tropfen bewirkte Fällung sich immer wieder auflöst. Sobald eine bleibende gelinde Trübung eingetreten ist, wird mit dem Alkoholzusatze aufgehört. Die anfänglich geringe Trübung ergibt nach kurzer Zeit eine reichliche, flockige Fällung. Das ausgefällte Produkt wird wieder auf feiner Seidengaze gesammelt, mit Alkohol gewaschen, schnell vom Filter abgenommen, im Wasserstoffstrom getrocknet und zur Wägung gebracht. Es stellt den technisch wertvollsten Anteil des Gesamtkautschuks dar und wird nach Schneider als α-Kautschuk bezeichnet. Das Filtrat wird nunmehr mit etwa 500 ccm Alkohol versetzt, wodurch eine zweite Fällung, der β-Kautschuk, niedergeschlagen wird. Er wird in gleicher Weise wie vorher gesammelt und gewogen. Das nunmehr verbleibende Filtrat wird zur Trockne gedampft und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei als unlöslich der γ-Kautschuk zurückbleibt, während die Harze zum großen Teil in Lösung gehen.

Der zuerst ausfallende α-Kautschuk ist der bei weitem zäheste und beste Anteil. Der β-Kautschuk ist weicher und der γ-Kautschuk in noch höherem Maße klebend und weich. Man kann daher aus dem Gehalt an α-Kautschuk, bzw. aus dem Verhältnis, in welchem die drei Sorten in der Rohware enthalten sind, einen Schluß auf den Wert derselben ziehen. Noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist, ob die mit Chloroform nur stark aufquellende, nicht aber lösliche Substanz, welche

[1]) Gummi-Ztg. 16, 874.

[2]) Distribution of the Protein in Pará Rubber Rapruit 13. Instit. of commerc. Research. i. th. Prop.

bei der angegebenen Ausführung der Schneiderschen Wertbestimmungs methode als Nicht-Kautschuk ausgeschieden wird, in allen Fällen auch wirklich wertlos ist. Sie ist häufig von hoher Zähigkeit, so daß sie doch wohl nur dann als den Kautschuk verschlechternd angesehen werden darf, wenn sie in besonders großer Menge vorhanden ist. Diese Substanz ist stets stickstoff-, meist auch sauerstoffhaltig.

d) Methode Fendler.

Eine ähnliche Methode hat Fendler (Gummi-Ztg. **19**, 41; 1904) vorgeschlagen. Aus der Arbeit Fendlers kommt für die Wertbestimmung folgendes in Betracht: Etwa 3 g getrockneter Kautschuk werden in 97 g Benzol unter häufigem Umschütteln gelöst, durch Glaswolle abfiltriert und der Filterrückstand sorgfältig mit Benzol gewaschen. Dieser enthält wie bei der Schneiderschen Methode die angeblich nicht vollwertigen stickstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen und daneben auch zum Teil die mechanischen Verunreinigungen. Das Filtrat enthält die Kautschuksubstanz und das Kautschukharz. Es wird gewogen oder gemessen und ein aliquoter Teil desselben in die anderthalbfache Gewichtsmenge absoluten Alkohols unter Schütteln eingetragen. Das Ausfallende wird auf Glaswolle gesammelt, getrocknet und als Kautschuksubstanz zur Wägung gebracht. Ein Fehler dieser Arbeitsweise liegt neben anderem auch darin, daß leicht Kautschukharz bei der Fällung mit niedergerissen wird, und es ist daher erforderlich, den Alkohol und die Lösung vor dem Vermischen auf 50—60° zu erwärmen. Unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln kann diese Methode da empfohlen werden, wo es sich um die Erlangung von Vergleichswerten in erfahrenen Händen handelt. Die Methode ist im Grunde übereinstimmend mit Harries' Reinkautschukdarstellung.

e) Bestimmung nach Spence.

Vom gewaschenen, lufttrockenen Fell (vgl. S. 834) wird ein Durchschnitt von 10 g im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gesamt Wasch- und Trockenverlust wird auf Ausgangsmaterial umgerechnet. Von dem vollkommen getrockneten kleinen Muster werden in üblicher Weise 4—6 g zur Harzbestimmung im Soxhlet- oder Zuntz-Apparat verwandt (vgl. S. 835). Das Extrakt wird gewogen.

Der mit Aceton extrahierte Kautschuk wird wiederum im Vakuum-Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Bestimmung der Kautschuksubstanz wie folgt behandelt:

Eine gewogene Menge von ungefähr 1,5 g wird in einem 200-ccm-Meßkolben mit ca. 100 ccm kaltem Benzol unter häufigem kräftigen Durchschütteln zur Lösung gebracht. Dies ist meist in wenigen Stunden beendigt: doch kommt es auch vor, daß die Lösung tagelang dauert. Ein Erwärmen ist in diesem Falle zwecklos und deswegen unbedingt zu unterlassen. Nach der Lösung wird auf 200 ccm mit

Benzol aufgefüllt und gleichmäßig durch Schütteln gemischt. Man filtriert nun durch einen Trichter, der mit einem vorher getrockneten und gewogenen Glaswollestopfen versehen ist, einen Teil der Lösung, und zwar im allgemeinen 100 ccm, ab, was meist in etwa 10 Minuten erledigt sein kann. Das Filtrat wird genau gemessen und im gewogenen Philippsbecher abdestilliert, vollkommen getrocknet und gewogen. Der erhaltene Rückstand, welcher auf Gesamtmaterial umgerechnet wird, ist die Menge der löslichen Kautschuksubstanz.

Der in dem 200-ccm-Kölbchen befindliche Rest wird nunmehr, nachdem er hinreichend mit Benzol verdünnt ist, durch das zuerst verwendete Trichterchen abfiltriert. Der Rückstand wird nach genügendem Waschen mit Benzol in üblicher Weise getrocknet und gewogen, und ist sein Gewicht nun die Menge der unlöslichen Kautschuksubstanz, bezw. dieselbe plus Verunreinigungen.

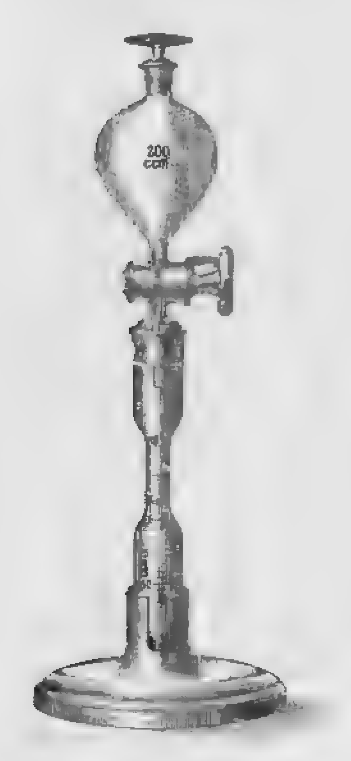
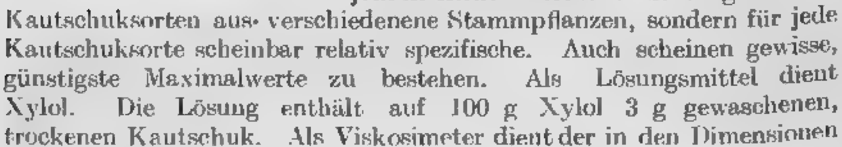


Fig. 143.

Diese Methode gibt im Anschluß an die Wasch- und Extraktionsbestimmung, wie sie oben angegeben ist, gute Werte und ist genügend einfach.

III. Viskositäts-Bestimmung.

Eine weitere Methode zur technischen Bewertung von Rohkautschuk beruht auf den Versuchen von Axelrod (Die Löslichkeit verschiedener Kautschukarten in Benzin. „Gummi-Ztg." 19, 1053.) und einer unabhängig davon später publizierten Arbeit von Schidrowitz[1]). Die Methode ist auf Vorschlag von Frank versuchsweise zu einer Testmethode vorgesehen, und sind zurzeit vergleichende Versuche für die Auswertung derselben in Arbeit. Im Grunde beruht dieses Verfahren auf der Annahme, daß ein Kautschuk von hoher Polymerisation im Molekül einer gleichartigen Lösung die relativ höchste Viskosität geben sollte. Diese Werte sind jedoch keine absoluten im Vergleich der



Kautschuksorten aus verschiedenene Stammpflanzen, sondern für jede Kautschuksorte scheinbar relativ spezifische. Auch scheinen gewisse, günstigste Maximalwerte zu bestehen. Als Lösungsmittel dient Xylol. Die Lösung enthält auf 100 g Xylol 3 g gewaschenen, trockenen Kautschuk. Als Viskosimeter dient der in den Dimensionen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 3; 1909.

vorgeschriebene Apparat nach Fr. & M. (D. R. G. M. Paul Altmann, Berlin). Die Abbildung kennzeichnet den Apparat. Wichtig ist, daß das Ausflußrohr 70 mm Länge und genau 6 mm lichten Durchmesser hat. Als Vergleichswert dient die Ausflußzeit von 100 ccm in Sekunden. Für später ist ein Vergleichswert analog der Viskosität der Mineralöle vorgesehen. Die Apparate werden geaicht geliefert und genügt daher zunächst als Vergleichswert die Sekundenzahl der Ausflußzeit.

In der Zeit zwischen der Niederschrift und Drucklegung hat sich ergeben, daß die Präzisionsarbeit der vollkommenen Glasarbeit derartig kompliziert ist, daß man versucht, sich von diesem System wieder frei zu machen. Die neuen Konstruktionen werden sich ohne weiteres an Stelle der alten setzten lassen.

IV. Bestimmung der Eiweißsubstanz im Rohkautschuk.

Für die Bewertung von Rohkautschuksorten ist häufig auch die Bestimmung des Eiweißgehaltes von Wichtigkeit[1]). Dies ist besonders dann der Fall, wenn es sich um die Lagerfähigkeit weicher Rohware bzw. um Verbesserungen an solchen Kautschuken handelt, die durch den Eiweißgehalt leicht dem Verderben ausgesetzt sind. (Bei größerem Eiweiß- und Wassergehalte kann durch eintretende Fäulnis leicht eine bedeutende, ja vollkommene Entwertung des Kautschuks herbeigeführt werden.) Die in den gebräuchlichen Kautschuklösungsmitteln unlösliche Eiweißsubstanz findet sich, wenn eine der obigen Bestimmungsmethoden der Kautschuksubstanz angewendet wird, meist in den Anteilen, die bei der Filtration der ersten Quellung zurückbleiben. Sie kann in diesen Anteilen, richtiger aber in der gewaschenen Probe selbst qualitativ durch die bekannten Reaktionen und quantitativ durch die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bestimmt werden. Die Berechnung ist die bekannte (Proz. $N \times 6{,}25 =$ Eiweiß). Die Berechtigung dieser Berechnungsart ist für unseren Fall unbewiesen.

Der gewaschene Rohkautschuk ist eine amorphe, elastische Substanz vom spez. Gewicht 0,92—0,96, lichtgelber bis dunkelbrauner und schwarzer Farbe und großer Elastizität, die zwischen etwa + 4 und 50° C sich ziemlich gleich bleibt. Bei niedrigerer Temperatur wird der Kautschuk hart, bei höherer weich und teigig klebrig; in beiden Fällen wird der ursprüngliche Zustand nur sehr allmählich oder auch gar nicht wieder erreicht. Frische Kautschukflächen haben die Fähigkeit, bei geringem Drucke aneinander zu kleben, so daß die vereinigten Stücke ein Ganzes bilden.

---

[1]) Es ist nach neueren Beobachtungen zweifelhaft, ob die stickstoffhaltige Substanz in jedem Falle als nachteilig anzusehen ist. Bei einigen Sorten scheint ein Teil der Nervigkeit von der mehr oder weniger großen Anwesenheit dieses Körpers abhängig zu sein (z. B. Kickxia u. a).

Die Vulkanisation und die Kautschukwaren.

Der Kautschuk geht leicht mit Schwefel eine additionelle Verbindung ein. Das Reaktionsprodukt ist die für die Kautschuktechnik wichtigste Substanz, der geschwefelte, sogenannte **vulkanisierte Kautschuk.** Die Verfahren, die diese Reaktion bewirken, bezeichnet man als „Vulkanisation", und zwar werden Heiß- und Kaltvulkanisation unterschieden. Bei der Heißvulkanisation wird Kautschuk, mit mehr oder weniger Schwefel gemischt, längere oder kürzere Zeit auf Temperaturen erhitzt, die für den gewünschten Zweck erprobt sind. Bei der Kaltvulkanisation wird der zu vulkanisierende Kautschuk durch eine dünne Lösung von Schwefelchlorür (S_2Cl_2) in der Kälte hindurchgeführt, damit bebürstet oder auch mit S_2Cl_2-Dämpfen behandelt. Die bei der Reaktion entstehenden Substanzen sind Weichgummi, wenn sie relativ wenig chemisch gebundenen Schwefel enthalten. Dies ist der Fall, wenn sie nur kurze Zeit auf Temperaturen von 120—135° oder ganz kurze Zeit hindurch auf 170—180° erwärmt worden sind (Dunlop-Fahrradreifen). Dem Weichgummi ist die Feder- und Zugelastizität des Rohkautschuks in erhöhtem Maße eigen, aber nicht nur innerhalb der oben erwähnten Temperaturgrenzen, sondern von sehr niedrigen Wärmegraden an bis zu Temperaturen, bei denen unter normalen Bedingungen die totale Zersetzung des Kautschukmoleküls beginnt. Die Fähigkeit, aneinander zu kleben und äußerer Formveränderung leicht nachzugeben, besitzt der Weichgummi nicht mehr.

Behandelt man Kautschuk längere Zeit mit viel überschüssigem Schwefel bei niederer (120—135°) oder höherer Temperatur (150—160°), so entsteht der Hartgummi (Ebonit), ein verhältnismäßig fester Körper, der keine Zug-, sondern nur noch eine gewisse Federelastizität besitzt. Während Rohkautschuk in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzolen, Petroläther, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln und Äther mehr oder weniger leicht lösungsartig aufquillt, ist die Löslichkeit seiner Schwefelverbindungen um so geringer, je höher der Vulkanisationsgrad ist. Der vulkanisierte Kautschuk wird überhaupt von chemischen Reagenzien nur sehr schwer und meist nur unter völliger Zersetzung angegriffen.

Die chemische Analyse von reinem Weich- oder Hartgummi, von den heute seltenen Gemischen also, die lediglich aus Schwefel und Kautschuk bestehen, beschränkt sich neben einer eventuellen Aschenbestimmung auf die Harzbestimmung sowie die Bestimmung des Gesamt- und des chemisch gebundenen Schwefels. Weich- und Hartgummi enthalten nämlich neben den chemisch gebundenen, stets wechselnde Mengen freien Schwefels. Da dieser letztere in Aceton sich völlig löst, so kann man ihn auf dieselbe Weise entfernen, wie es S. 835 für die sog. Kautschukharze beschrieben worden ist. Der Gewichtsverlust nach der Behandlung mit Aceton im Extraktionsapparat ergibt hier die Summe von Kautschukharzen und freiem Schwefel, die Differenz im Schwefelgehalt der ursprünglichen und

der extrahierten Substanz den freien Schwefel allein. Hierbei muß aber bemerkt werden, daß in vielen Fällen der in Aceton lösliche Anteil des Kautschuks nach der Mischung und Vulkanisation gestiegen ist. Über die Ausführung der Schwefelbestimmung selbst usw. siehe den 3. Abschnitt.

Weichgummi enthält 1—10 Proz. Schwefel in chemischer Bindung, während beim Hartgummi der Gehalt an gebundenem Schwefel 25 bis 34 Proz. beträgt. Es lassen sich indessen auch Zwischenglieder innerhalb dieser beiden Grenzen, den einzelnen Verwendungen entsprechend, herstellen.

Das als zweites genannte Vulkanisationsverfahren vermittels Schwefelchlorürs geht, wie gesagt, in der Kälte vor sich. Bei demselben tritt Schwefel und Chlor mit dem Kautschukmolekül in chemische Bindung. Da diese Vereinigung momentan beim Zusammenbringen erfolgt und der dann entstandene kalt vulkanisierte Kautschuk späteren Formveränderungen nicht mehr zugänglich ist, so ist es nur möglich, fertiggeformte Gegenstände zu chlorosulfieren. Da ferner der flüssige Chlorschwefel hierbei nur die Oberflächenschichten anzugreifen, nicht aber tief einzudringen vermag, so können lediglich Gegenstände von geringer Dicke nach diesem Verfahren vulkanisiert werden. Zu den kalt vulkanisierten Produkten gehört in erster Linie der sog. Patentgummi. Unter diesem Namen werden speziell Platten und daraus hergestellte Artikel verstanden, die aus kompakten Blöcken auf mechanischem Wege geschnitten (nicht gewalzt) worden sind. Aber auch gewalzte Platten und wasserdichte Stoffe und ganz besonders auch die nahtlosen getauchten Waren werden kalt vulkanisiert. Charakteristisch für den Patentgummi war früher die feine, gleichmäßige Riefelung, die von der Einwirkung des Schneidemessers herrührte. Heute wird diese auch künstlich durch Einpressen der gewalzten Platten in Gewebe und einfacher durch entsprechend geriefelte Calander-Walzen erzielt. Weitere Methoden, Kautschuk zu vulkanisieren, sind technisch nicht eingeführt. Wenn sich oft Angaben darüber finden, daß auch Schwefelmetalle (Goldschwefel, Schwefelalkalien oder gar Schwefelblei) die Vulkanisation zu bewirken vermögen, so beruht das auf einem Irrtum. Lediglich der in diesen Verbindungen ev. enthaltene freie Schwefel wirkt vulkanisierend, während die Sulfide selbst nur als Füll- oder Färbemittel oder Wärmeleiter anzusehen sind. Wahrscheinlich spielen die Sulfide, besonders Bleisulfid (vgl. C. O. Weber, Gummi-Ztg. 19, 272; 1905), jedoch als Kontaktsubstanzen beim Vulkanisationsprozeß eine wichtige Rolle. In manchen Fällen sind sie zur Einleitung der Vulkanisation unerläßlich.

Hier sei auch noch erwähnt, daß die sog. transparenten Artikel aus ungewaschenem, gut ausgewähltem Rohkautschuk — aus Lösung — gemacht werden, und daß auch nahtlose Artikel aus Lösung von entsprechenden Mischungen mit Schwefel dargestellt und dann heiß vulkanisiert werden können.

B. Die für die Kautschukindustrie außer Kautschuk in Betracht kommenden Rohstoffe.

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt über den Rohkautschuk und seine Wertbestimmung das Nötige gesagt worden ist, soll in diesem Teil, bevor auf die eigentliche Analyse der Kautschukwaren, bzw. Mischungen eingegangen wird, noch über andere in der Kautschukindustrie verwendete Rohstoffe berichtet werden.

Die Kautschukwaren, die zu den verschiedensten Gebrauchszwecken in großen Mengen in den Handel gebracht werden, bestehen nur in den seltensten Fällen aus reinem vulkanisiertem Kautschuk. In erster Linie waren es Rücksichten auf die verschiedenen Verwendungsarten, welche dazu führten, mannigfache Beimengungen anorganischer wie organischer Natur den Rohkautschuken bei der Verarbeitung zuzufügen. Dann aber trat ebensosehr das Bestreben hervor, durch derartige Fremdkörper Verbilligungen und zuweilen auch Täuschungen hervorzurufen.

(Es ist daher wichtig, bei der Beurteilung der analytischen Daten besonders darauf Rücksicht zu nehmen, zu welchem Zweck die Zusätze gemacht wurden, und festzustellen, ob diese Zusätze dem gewünschten Zwecke entsprechen oder doch indifferent sind, oder ob sie als direkte Schädlinge angesprochen werden müssen. Jedenfalls verändern die Beimengungen den Wert und die Eigenschaften der Kautschukwaren in den weitesten Grenzen.)

Kaum eine Verbindung der anorganischen und organischen Chemie ist nicht bereits auf ihre Verwendbarkeit für die Zwecke der Kautschukfabrikation geprüft worden. Wenn auch der Gebrauch vieler wieder rasch verlassen wurde, so sind doch noch eine große Menge übrig geblieben, die sich teils häufig, teils vereinzelt in Kautschukwaren finden. Die wichtigsten sind:

Anorganische Füll- und Befestigungsstoffe:

Aluminium,
Eisen,
Zink,
Messing,
Bleioxyd,
Mennige,
Bleiweiß,
Schwefelblei,
Bleisulfat,
Bleichromat (Chromgelb),
Zinkoxyd,
Schwefelzink,
Schwerspat,
Lithopone,
Goldschwefel,
Kermes,
Zinnober,
Eisenoxyde,
Cadmiumsulfid,
Ätzkalk,
Kreide,
Schwefelcalcium,
Gips, wasserfrei,
Gips, wasserhaltig,
Magnesia,
Magnesiumcarbonat,
Magnesium Aluminiumsilikate, (Infusorienerde, Kieselgur, Talite, Atmido, Floridaerde, Meerschaum, Asbest, Talkum),
Ultramarin,
Ton (verschieden gefärbt),
Glimmer,
Glas,
Bimssteinpulver,
Anorganische Farbstoffe verschiedenster Komposition.

Organische Füllstoffe:

Faktis, weiß,
Faktis, braun,
Fette Öle,
Lanolin,
Kolophonium,
Weich- und Hartharze,
Kautschukharze,
Harzöle,
Vaselin,
Ceresin,
Paraffin,
Mineralöle,
Wachs,
Asphalt (Bitumen),
Mineralrubber (Säureteere und Naturprodukte),
Weichpech (Teer),
Hartpech,
Harzpech,
Braunkohlen,Petrolpech
Kien- und Lampenruß,
Retortencarbon (Graphit),
Erdige Braunkohle,
Stärke,
Dextrin,
Kartoffelmehl,
Faserstoffe (Cellulose),
Altgummi,
Regenerierter Gummi,
Viskose,
Organische Farbstoffe.

Da außerdem meist eine ganze Reihe dieser so verschiedenartigen und zum Teil selbst wieder kompliziert zusammengesetzten Substanzen gleichzeitige Verwendung bei der Herstellung eines Musters findet, so begreift es sich, daß für den Analytiker die Untersuchung der Kautschukwaren noch immer ein sehr schwieriges und wenig betretenes Feld bildet, auf dem besonders zur Interpretation reiche Erfahrung erforderlich ist.

Faktis. Von den organischen Füllmitteln der Gummiwaren spielen die bedeutendste Rolle die sogenannten Kautschuksurrogate oder Faktices. Man benutzt zwei Sorten von derartigen Surrogaten, den sogenannten weißen Faktis und den braunen bzw. schwarzen.

Weißer Faktis. Derselbe stellt lockere, krümelige, elastische Massen von hellgelber bis fast weißer, seltener brauner Farbe dar, die beim Behandeln von fetten Ölen, vor allem von Rüböl und Cottonöl mit Schwefelchlorür erhalten werden. Zu den besonders geschätzten sog. französischen[1]) weißen Faktissorten wird vielfach Ricinusöl verwendet. Neuerdings kommen diese Produkte auch in schön gefärbter Ware zur Verwendung. Für diesen letzteren Zweck werden die Öle vor der Einwirkung des Schwefelchlorürs durch öllösliche organische Farbstoffe mehr oder weniger stark gefärbt. Solche Lösungen werden im Verhältnis 1 : 100 bis 1 : 300, je nach der Ausgiebigkeit des angewandten Farbstoffes, hergestellt. Der chemische Vorgang bei der Bildung fester Produkte der fraglichen Art aus fetten Ölen ist etwa der gleiche, wie bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefelchlorür. Es lagert sich Chlor und Schwefel in komplexer Reaktion direkt dem Öl-Molekül, bzw. den in diesem vorhandenen ungesättigten Glyceriden an. Die so gebildeten festen Produkte enthalten im allgemeinen 6—8 Proz. Schwefel und äquivalente Mengen Chlor, das der absoluten Gewichtsmenge Schwefel annähernd gleichkommt. Soweit sie vollkommen mit Schwefelchlorür gesättigt sind, sind sie in den organischen Lösungsmitteln ohne Zersetzung nicht löslich. Behandelt man sie indessen mit alkoholischem Kali oder Natron in der Kälte oder Wärme, so verhalten sie sich genau wie die nicht chlorosulfierten Glyceride und lösen sich unter Bildung von wasserlöslichen Seifen auf. Bei dieser Seifenbildung wird das Chlor fast quantitativ abgespalten, während der Schwefel unverändert an die Fettsäure gebunden bleibt. Wird daher aus dieser Seife die Faktis

[1]) Dieselben werden natürlich auch in Deutschland hergestellt.

säure wieder abgespalten, so enthält letztere den gesamten Schwefel, der in dieser Fettsäure quantitativ bestimmt werden kann. Das Chlor ist überhaupt im Faktis äußerst labil. Auch beim heißen Vulkanisieren von Gummimischungen, die solche weißen Faktices enthalten, wird es zum Teil, wohl in Form von Salzsäure, abgespalten. Weißer Faktis wirkt daher in Mischungen, die für die heiße Vulkanisation bestimmt sind, vielfach ungünstig. Werden derartige Mischungen, wie es häufig geschieht, z. B. für Stoffgummierungen verwendet, die heiß vulkanisiert werden sollen, so kann das abgespaltene Chlor eine Zerstörung des Stoffes herbeiführen, jedenfalls aber bewirkt es eine Lockerung des Gewebes.

Brauner Faktis. Im Gegensatz zu den beschriebenen Verbindungen enthalten die braunen und schwarzen Faktices kein Chlor oder doch nur Spuren desselben. Eine besondere Art stellen die gemischten Faktices dar, welche zuerst mit Schwefel vorgekocht oder oxydiert und vorgeschwefelt und dann mit kleinen Mengen Schwefelchlorür fertiggemacht werden. Sie werden durch Erhitzen von fetten Ölen — ursprünglichen oder oxydierten — mit Schwefel auf höhere Temperatur hergestellt, sind also, wie die weißen Faktices mit dem kaltvulkanisierten, mit dem heißvulkanisierten Kautschuk vergleichbar. Sie kommen zumeist in Form von rot- bis gelb-braunen und schwarzen, ziemlich elastischen Platten oder Stücken, aber auch als gemahlenes Pulver in den Handel, und zeigen einen stark wechselnden Schwefelgehalt. Neben Mustern mit 15 bis 18 Proz. Schwefel kommen auch solche mit 3—6 Proz. vor. Auch diese sonst schwer löslichen Körper lösen sich unter Bildung geschwefelter, fettsaurer Salze in alkoholischem Alkali. Nicht alle im Handel befindlichen Faktices bestehen aber lediglich aus chlorosulfierten oder oxydierten fetten Ölen. Viele Sorten enthalten noch anorganische Bestandteile, andere wieder unverseifbare Paraffinkohlenwasserstoffe und Öle (sogenannter Para français) und die meisten neben den gesättigten, partiell sulfierte, fette Öle aus der komplexen Reaktion. Seit einiger Zeit existieren auch verschiedene Handelsprodukte wie Radiergummi usw., welche nur aus Faktices und mineralischen Füllmitteln bestehen.

Auf die Wertbestimmung der Faktis-Sorten ist ein großes Gewicht zu legen, weil ungenügend geschwefelte Produkte oder solche, welche aus schlecht gekochten Ölen durch spätere Schwefelung gemacht worden sind, beim Lagern der damit hergestellten Gummiwaren große Schädigungen hervorrufen können. Von einem guten Faktis darf man verlangen, daß er möglichst keinen freien Schwefel enthält, daß sein Aschengehalt nicht über 3 Proz. liegt, und daß er nicht zu große Mengen Mineralöl enthält, es sei denn, daß dieser Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen genau bekannt oder angegeben ist. So weiß jeder Konsument genau, daß die als Para français bezeichnete gelbbraune Ware 15—20, ja bis 40 Proz. festes Paraffin enthält, und nimmt darauf bei der Verwendung Rücksicht. Der freie Schwefel, freies bzw. partiell sulfiertes fettes Öl usw. und Mineralöl, bzw. Paraffinkohlenwasserstoffe werden zusammen durch Extraktion mit Aceton im Soxhlet- oder Zuntz-Extrak-

tionsapparat bestimmt und zur Wägung gebracht. Die Mineralöle bzw. die Paraffinkohlenwasserstoffe allein werden nach dem Verseifen in der üblichen Weise nach der Methode von Spitz und Hönig bestimmt (vgl. S. 631). Die Bestimmung des gesamten Chlor- und Schwefelgehaltes im weißen und des Schwefels im braunen Faktis, ebenso wie die Bestimmungen des chemisch gebundenen Schwefels im Rückstand des Acetonextraktes, werden in der gleichen Weise ausgeführt, wie dies bei der Kautschukanalyse ausführlich beschrieben wird (vgl. S. 857—860). Die Bestimmung nach Carius ist in keinem Fall anwendbar. Will man gleichzeitig Chlor und Schwefel in einer Probe bestimmen, so fügt man bei der Zersetzung der abgewogenen Proben im Schälchen oder Becherglase durch Salpetersäure gleich etwas Silbernitrat hinzu, wodurch die freiwerdende Salzsäure sogleich gebunden wird.

Will man den Faktis näher charakterisieren, so ist auch eine Schwefelbestimmung im verseifbaren Anteil des Acetonlöslichen und die Bestimmung der Jodzahl in diesem Teile wie in dem verseifbaren Anteil des Extraktionsrückstandes erforderlich.

Zusammenstellung der analytischen Ausführungen:

1. Extraktion von 2—4 g Faktis mit Aceton bis zur Erschöpfung. Beide Gruppen, d. h. sowohl der Extrakt wie der Extraktionsrückstand, werden für sich bei eingehenderer Untersuchung nach Spitz-Hönig zerlegt. In den Fettsäuren werden die gebundenen Schwefelmengen und ev. die Jodzahl bestimmt. Das Unverseifbare wird nach Möglichkeit identifiziert.

2. Bestimmung des Gesamtschwefels und Chlors.

3. Bestimmung der Gesamtasche und deren qualitative Untersuchung.

4. Bestimmung des Gesamtverseifbaren und Unverseifbaren im Ausgangsmaterial und ev. Untersuchung der verseifbaren Anteile auf Schwefelgehalt, Jod- und Verseifungszahl usw. (vgl. oben). Die Untersuchung ist im allgemeinen mehr anzuraten, wie die zu 1.

Normalien sind für die Wertbestimmung des Faktis noch nicht aufgestellt. Immerhin können folgende Prüfungen als wichtige Erkennungsmittel zur Beurteilung und Bewertung der Faktissorten herangezogen werden, und sind von den vorerwähnten Untersuchungen nur die nach den Angaben zu 2 und 3 durchzuführen.

Der Faktis soll:

a) 1 : 20 mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, diesem allerhöchstens eine ganz minimale saure Reaktion gegen Kongopapier geben.

b) 1 : 20 mit 96 proz. Alkohol ½ Stunde lang bei 50 bis 60° digeriert, an den Alkohol nur so viel Magnesium- oder Calciumchlorid abgeben, daß die Chlorreaktion nach etwa 1 Stunde höchstens eine schwach opaleszierende ist. Die alkoholische Lösung soll, abgekühlt, filtriert und eingedampft einen Rückstand hinterlassen, dessen Menge, auf Faktis berechnet, nicht über 0,4 Proz. betragen sollte.

c) Trocken 1 Stunde hindurch auf 100 bis 110° C erhitzt, sich nicht nennenswert verändern und keine Säuredämpfe abgeben. (Dies gilt hauptsächlich für trockene, weiße Faktices.)

d) Im Schießrohr eingeschlossen und je nach Art 1 bis 4 Stunden auf 150° C erwärmt, nach dem Abkühlen beim Öffnen des Rohres keinen Druck und keine freien Säuredämpfe zeigen.

Die Interpretation der Untersuchungsergebnisse ergibt sich direkt aus dem Befund.

Andere organische Rohstoffe.

Neben Faktis sind von anderen organischen Füllmitteln die wichtigsten: Asphalt, Teere, Peche, Mineralöl, Paraffin, Ceresin, Wachs, fette Öle, besonders bei Mischungen mit regeneriertem Kautschuk und Harzölen, Harz und seltener Lanolin und die übrigen auf S. 847 genannten Substanzen. Über die Untersuchung dieser Bestandteile ist das Nötige unter den betreffenden Abschnitten dieses Werkes zu finden. Für die verwandten Teere, Peche, Öle usw. ist die wichtigste Bedingung vollkommene Wasserfreiheit. Im einzelnen ist folgendes besonders bemerkenswert:

Asphalt. Der zu Gummimischungen verwendete Asphalt soll in jedem Fall ein reines Naturprodukt und aus dem Gestein durchAusseigerung oder Extraktion gewonnen sein. Am geeignetsten sind diejenigen Bitumina, deren Erweichungspunkt nach der Methode von Krämer und Sarnow (vgl. S. 461) nicht unter 30—35° C liegt. Besonders wertvoll sind die selteneren Sorten, die um 50° C erweichen und einen hohen Gehalt an chemisch gebundenem Schwefel aufweisen (Einzelheiten der Untersuchung s. S. 549). Zu bemerken ist, daß sich ein Teil des Asphaltes in Aceton löst.

Pech. Das in der Gummischuhfabrikation in großer Menge und auch sonst vielfach verwendete Steinkohlenteerpech wird gewöhnlich in den Gummiwarenfabriken selbst durch Einkochen von Teer dargestellt. Sein Erweichungspunkt liegt selten unter 52° C, und der Gehalt an kokartigen Bestandteilen ist durch die Art des Kochens sehr hoch (15 bis 35 Proz.). Da dieser Kok häufig hart ist, so ist nach Möglichkeit darauf zu halten, daß der Rohteer, welcher zur Darstellung des Peches verwendet wird, wenig Kok enthält, und daß seine Weiterbildung durch Vermeidung der Überhitzung der Kesselwände hintenangehalten wird. (Über die Bestimmung des Kokgehaltes siehe S. 384.) Bei der Untersuchungsmethode der Kautschukwaren kommt dieser Kok stets als Ruß mit in die Analysenberechnung und ist von diesem nicht zu trennen. Ebenso geht ein Teil des Teeres mit in den Acetonextrakt, da sich der Teer in diesem Lösungsmittel zum großen Teil löst. Eine genaue Pechbestimmung in Kautschukwaren ist deshalb nicht ausführbar. Man hat einigen Anhalt an der Bestimmung der in Pyridin löslichen Substanz, auch die Extraktion mit Essigäther gibt einen Anhalt.

Benzole und Solventnaphtha. Die Steinkohlenteerdestillate sind hervorragend gute Lösungsmittel für Kautschuk. Für die Verwendung bei der Gummiwarenfabrikation kommen nur sehr reine Produkte in

Frage, weil sie in den damit dargestellten Waren keinen Geruch hinterlassen dürfen. Man muß an dieselben die höchsten Anforderungen auf Reinheit stellen. (Einzelheiten über die Untersuchungsmethoden siehe S. 407). Die zweckdienlichsten Produkte der Steinkohlenteerdestillation sind die gut gewaschenen Benzol-, Toluol- und Xylolfraktionen. Die Leichtölfraktion, welche als Solventnaphtha für die Kautschukindustrie im Handel ist, soll zu 95 Proz. bis 155° sieden. (Einzelheiten Gummizeitung **17**, 793; 1903.)

Schieferöl (Shale Oil). Das besonders in England mannigfach gebrauchte leichte Schieferöl soll für den vorliegenden Zweck keine über 140° siedenden Anteile haben. Der Siedebeginn kann um 80° ungefähr liegen. Es ist ein Produkt, welches Benzol, Paraffin und Naphthenkohlenwasserstoffe in bisher nicht bestimmten Anteilen enthält.

Benzin. Die für Lösezwecke bisher noch immer am meisten verwandte Flüssigkeit ist das Benzin aus Petroleum. Außer zum Lösen dient es zum Verdünnen des Schwefelchlorürs für die Zwecke der Kaltvulkanisation, ist hier etwas geringwertiger wie Benzol und steht hinter Schwefelkohlenstoff erheblich zurück. Bei Auswahl der Benzine ist sehr darauf zu achten, daß sie weder zu niedrig noch zu hoch sieden. Im ersteren Fall erleidet man durch die zu große Flüchtigkeit unverhältnismäßige Rerluste; auch ist die Lösefähigkeit der niedrig siedenden Anteile für Kautschuk eine geringere, was für die Herstellung wasserdichter Stoffe und nahtloser Kautschukwaren von Belang ist. Ein zu hoher Siedepunkt ist aber noch viel nachteiliger. Die höher siedenden Anteile erteilen nämlich den Stoffen einen unangenehmen, nur sehr schwer aus ihnen wieder zu entfernenden Geruch und können bei Gegenwart von Wärme erreichend wirken (Regenerat). Man wählt deshalb die zu 95 Proz. von 100—140° siedenden Anteile aus.

Regenerierter Kautschuk. Ein in größter Menge zur Verwendung kommendes Produkt ist der regenerierte Kautschuk. Seine Untersuchung ist für die Bewertung der Kautschukwaren von großer Bedeutung, da seine äußeren Eigenschaften ein durchaus trügerisches Bild geben.

Festgestellt werden muß in erster Linie der Aschengehalt, besser der wirkliche Mineralgehalt und seine Zusammensetzung sowie die Menge und Art des in Aceton löslichen Anteiles. Auch der Faktis geht durch einige Regenerationsvorgänge zum großen Teil in eine in Aceton lösliche Form über. Freier Schwefel sollte im Regenerat nicht oder doch nicht in erheblicher Menge vorhanden sein oder aber sein Gehalt genau angegeben werden, um ihn in Rechnung ziehen zu können. Ein nur durch Zusatz von viel Mineralöl, von Paraffinkohlenwasserstoffen, Harzöl oder anderen gleichartig wirkenden Stoffen wieder plastisch gemachter Altgummi ist schon durch diese Zusätze im gewissen Sinne minderwertig und wird es noch mehr dadurch, daß in solchen Waren stets auf den wirklichen Kautschukgehalt viel Asche kommt. Das spezifische Gewicht kann einen Anhalt, aber keine endgültige Wertbestimmung geben, wegen der Zusätze, die das Bild sehr verschleiern können. Die Art der Regeneration ist in vielen Fällen noch erkenntlich,

und zwar besonders, wenn Alkali oder Säurereaktionen, oder solche mit Lösungsmitteln angewendet worden sind. Zur genaueren Charakterisierung der Regenerate ist meist eine ganze Untersuchung, wie bei Kautschukwaren erforderlich. In manchen Fällen gibt das Nitrosit und Tetrabromid gute Aufklärung über den Kautschukgehalt. Bei dem in Aceton löslichen Anteil der Regenerate ist auch neben Harz, Öl, usw. besonders oft zersetzte, d. h. in diesem Falle depolymerisierte Kautschuksubstanz vorhanden, die häufig bei der Analyse sich scheinbar ähnlich verhält wie zugesetzte Paraffinkohlenwasserstoffe. Eine qualitative Erkennung dieser Substanzen gelingt meist in einfacher Weise durch Überführung in das Kautschukbromid, welches seiner unlöslichen Eigenschaften wegen, wenn auch hier nicht zum einwandsfreien, quantitativen, so doch, wie gesagt, zum qualitativen Nachweis derartiger Abbau-Produkte herangezogen werden kann.

Die organischen Farbstoffe. In Frage kommen die Lackfarbstoffe und die wasserunlöslichen, aber in Öl bzw. Kohlenwasserstoff löslichen Farbstoffe für kalt zu vulkanisierende Waren. Die Untersuchung derselben erstreckt sich auf den Aschengehalt, während ihre Identifizierung in das Gebiet der Farbenchemie fällt. Die zuverlässigsten Methoden sind die spektralanalytischen (siehe die Spezialwerke von Formánek: „Spektralanalytische Untersuchung der Farbstoffe“ und von Eder und Valenta, Wien: „Beiträge zur Photochemie, Spektralanalyse usw.“; „Anorganische und organische Farbstoffe“ in Bd. IV).

Die Stoffe, welche zur Gummierung und als Zwischenlagen zur Verwendung kommen, sollen frei von Appretur sein, auch sollen die gefärbten keine Kupfersalze als Beizen enthalten. Es ist nötig, sie hierauf zu prüfen, weil, beim Vorhandensein solcher Beizen, die Gummierung, besonders bei längerem Lagern, Schaden nimmt. Für viele Zwecke sind Fadenzahl sowie Stärke und Festigkeitsbestimmungen unerläßlich. Für die Ballonstoffe ist die Gewebeart wichtig und eine geeignete Schutzfärbung der Oberlagen.

Schwefel. Einer der wichtigsten Rohstoffe ist der Schwefel. Ueber seine Untersuchung siehe Bd. I, S. 312 ff. Die hauptsächlichsten Anforderungen, die für die Kautschukfabrikation an denselben gestellt werden müssen, sind die vollkommene Freiheit von Feuchtigkeit und von Säure, sowie ein hoher Grad von Feinheit.

Schwefelchlorür. Um eine reguläre, kalte Vulkanisation zu erzielen, muß der verwendete Chlorschwefel möglichst rein sein. Ist Schwefelchlorid (SCl_2), oder, was dasselbe sagen will, ein Überschuß von Chlor in ihm vorhanden, so erhält man rissige, spröde (verbrannte) Oberflächen, während freier Schwefel, der sich in unreiner Ware oft in großen Mengen findet, ein baldiges Ausblühen und Grauwerden der Kautschukflächen bewirkt. Immerhin ist der letztere weniger gefährlich, und kann ein überschüssiger Schwefelgehalt von 3—5 Proz. noch geduldet werden. Die Analyse des Schwefelchlorürs wird nach den Angaben Webers folgendermaßen ausgeführt:

Eine kleine, gut schließende Flasche mit Schwefelchlorür wird gewogen, dann 20—30 g daraus in eine etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllte Literflasche abgegossen und der Rest zurückgewogen. Die Literflasche wird nun mit aufgesetztem Stopfen so lange geschüttelt, bis keine öligen Tropfen mehr sichtbar sind, dann kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, nunmehr für jedes Gramm zersetztes Chlorür 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und erkalten gelassen. Hierauf füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor gewichts- oder maßanalytisch. Aus dem Chlorgehalt wird der Gehalt an S_2Cl_2 berechnet, ebenso ein etwaiger Überschuß an Schwefel oder Chlor (als SCl_2).

Goldschwefel. Das technische Schwefelantimon (Goldschwefel) enthält stets mehr oder weniger große Mengen freien Schwefels. Selbst technisch reiner Goldschwefel enthält ca. 8 Proz. davon, da seine Bildung im Lauf der Herstellung nicht zu vermeiden ist. Außerdem verkaufen aber die Fabrikanten eine große Reihe von Sorten Goldschwefel, die sich durch die Menge des in ihnen enthaltenen freien Schwefels (8, 15, 20, 25 und mehr Proz.) unterscheiden, und deren Schwefelgehalt meist den Käufern garantiert wird. Das Verhältnis des an Antimon gebundenen Schwefels zum Metall wechselt in den Handelswaren sehr, wie folgende Analysen zeigen mögen.

	A	B	C	D	E	Reines Fabrikat, von Henriques dargestellt	
SiO_2	2,85	—	0,60	1,56	—	—	—
$CaSO_4$	15,45	3,38	6,55	14,33	—	—	—
Freier S	17,10	8,55	11,06	24,00	40,06	8,10	8,80
Sb	44,03	61,28	53,54	41,53	40,30	58,24	58,84
an Sb gebundener S . . .	19,97	27,57	27,91	18,30	19,09	33,47	32,36
= Sb_2S_5	16,54	21,84	43,18	13,64	20,45	66,66	58,14
= + Sb_2S_3	47,46	67,01	38,27	46,19	38,94	25,05	33,06

Zur Bestimmung des freien Schwefels extrahiert man eine bei 50° C getrocknete, gewogene Probe im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff, trocknet den Rückstand, wägt und bestimmt den Schwefel aus der Differenz.

Trocknen und Extraktion erfolgt in einer Extraktionshülse (C. Schleicher & Schüll). Das Trocknen und die Wägungen werden in Wägeröhren mit eingeschliffenem Stopfen ausgeführt. Weiter verfährt man nach Jacobson (Chem.-Ztg. 32, 984; 1908).

Zur Ermittelung des Gesamtschwefels wird die Probe in einem Schälchen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und die Säure verdampft; der Rückstand wird nochmals mit rauchender Salpetersäure vorsichtig erhitzt und wiederum zur Trockne eingedampft, dann wird mit heißem Wasser ausgezogen und die Schwefelsäure in normaler Weise mit Baryumchlorid gefällt.

Die Bestimmung des Antimons erfolgt als Antimontetroxyd zusammen mit den Mineralbestandteilen, indem das zuvor extrahierte Produkt mit rauchender Salpetersäure in bekannter Weise oxydiert, eingedampft und getrocknet wird. Der zur Wägung gebrachte Rückstand enthält das Tetroxyd und die Mineralbestandteile.

Zur Trennung und Bestimmung beider Gruppen verfährt man wie folgt:

Das Antimon wird nach dem Überschütten und Mischen mit Chlorammonium als Chlorid verflüchtigt und aus der Differenz der Wägungen bestimmt. Der Glührückstand sind die Verunreinigungen. Falls ein Teil des Calciums als Antimoniat oder Sulfantimoniat vorhanden ist, ergibt sich hierbei ein geringer Fehler, der durch die exakte Bestimmung der Mineralbestandteile korrigiert werden kann. Diese Bestimmung wird so vorgenommen, daß man die Substanz mit Salzsäure eindampft und dann mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert. Der Rückstand wird mit Salzsäure und etwas Weinsäure aufgenommen, von der unlöslichen Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man kann nun das Antimon zur Wägung bringen und bestimmt dann nach abermaligem Filtrieren Calcium und etwa weiter vorhandene Mineralbestandteile in bekannter Weise.

Zinnober. Das Zinnober ist das ausgiebigste und schönste Rot für die Gummimischungen. Es findet in weitem Maße Anwendung für die verschiedenartigsten Artikel. Es kommt in einer Reihe verschiedener Nuancen in den Handel, die alle, soweit es sich um reelle Ware handelt, aus reinem Zinnober bestehen, das nur selten mit kleinen Mengen wasserunlöslicher Anilinfarbe gefärbt ist. Aus der Extraktion des Zinnobers mit Äther läßt sich der Gehalt an derartigem organischen Farbstoff bestimmen. Die Entscheidung über die Charakterisierung des Farbindividuums fällt in das Gebiet der Farbenchemie. Es scheinen meist Azofarbstoffe und Eosine zur Verwendung zu kommen. Jedenfalls sind aber derartige Verunreinigungen, die man direkt als Fälschungen bezeichnen muß, sehr selten. Zu prüfen ist häufig auf wasserlösliche Quecksilberverbindungen, zumal derartige rote Mischungen meist zu Waren gebraucht werden, die auch in der Genußmittelbranche Verwendung finden.

Die Deckkraft der anorganischen Farbstoffe erkennt man am besten durch Anreiben derselben mit Öl auf einer reinen und trockenen Glasscheibe. Die erzielten Mischungen müssen voll gefärbt und durchscheinend bis deckend sein.

An die nicht erwähnten organischen und anorganischen Füll- und Hilfsmittel werden keine besonderen Anforderungen gestellt.

Ihre Untersuchung ist in den verschiedenen einschlägigen Stellen dieses Werkes zu finden. Gleichmäßigste Mahlung, Trockenheit und Säurefreiheit ist immer zu beobachten.

C. Die analytischen Methoden der Untersuchung von Kautschukwaren und ihre Ausführung im einzelnen.

Henriques war es, welcher zuerst die Kautschukanalyse mit den Hilfsmitteln logischer chemischer Erkenntnis angriff und ihr so Gestalt gab. Die grundlegenden und weiter die ausführenden Arbeiten finden sich in den Jahrgängen 1892 – 1900 der Chemiker- und Gummizeitung. Den analytischen Arbeiten von Henriques reihen sich in erster Linie die von C. O. Weber an. Was weiter geschaffen wurde, geht in der Hauptsache von diesen grundlegenden Arbeiten aus. Das meiste Gute sind Verbesserungen und Vereinfachungen in den Feinheiten der Einzelausführungen. Ferner sind die z. T. glücklich durchgeführten direkten Bestimmungen der Kautschuksubstanz von Harries, Alexander, Axelrod und Budde und schließlich die Lösung des Problems der indirekten Kautschukbestimmung durch die genaue Ermittelung der Mineralbestandteile (Frank-Marckwald) und einiges andere als wichtig zu erwähnen.

Unter Berücksichtigung der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Eigenschaften des Kautschuks, der Verfestigungs-, Füll- und Verbilligungsmittel ist aus den Arbeiten der genannten Forscher und einigen neueren die im folgenden beschriebene Methode entwickelt worden, die es ermöglicht, die Zusammensetzung einer Kautschukware mit ziemlicher Sicherheit festzustellen. Da die mannigfachen Zusätze meist unrein und von verschiedenartiger Beschaffenheit sind, ist es in der Regel allerdings nicht möglich, diese Zusätze ihrer Art nach vollkommen festzulegen. Es können vielmehr nur ihre einzelnen Komponenten auf analytischem Wege ermittelt werden. Ferner ist es bisher nur in wenigen Fällen angängig, aus der chemischen Analyse sichere Schlüsse auf die Herkunft des Rohkautschuks zu ziehen. (Hinrichsens und Marcussons Vorschläge nach der Richtung hin s. oben S. 836.) Die durchgreifende Interpretierung der Untersuchungsergebnisse ist mehr Erfahrungssache, die sich nicht allgemein in Worten darstellen läßt. Es soll am Ende dieses Abschnittes das Allgemeinere hierüber darzustellen versucht werden.

Die Ausführungsweise der vorbereitenden und einzelnen Arbeiten.

1. Herstellung eines Durchschnittsmusters.

Bei der Fabrikation von Kautschukwaren wird, soweit es sich nicht um Herstellung von Reinkautschukartikeln handelt, zunächst der Rohkautschuk mit Schwefel und den übrigen Zusatzmitteln auf den sogenannten Mischwalzen zusammengeknetet. Dann folgt das Kalandrieren oder Lösen und dann die weitere Konfektionierung der Artikel. Diese

Arbeitsweise macht es begreiflich, daß die technischen Artikel keineswegs immer ein in sich völlig homogenes Material darstellen. Soll die Analyse deshalb die durchschnittliche Zusammensetzung der Waren ergeben, so ist die sorgfältige Herstellung eines Durchschnittmusters aus nicht zu kleinen Materialproben erste Bedingung. Für diese Zwecke führe man die letzteren, wenn irgend tunlich, in ein möglichst feines Pulver über. Dieses wird am sichersten dadurch erreicht, daß man das zu untersuchende Muster unter Verwendung einer groben Eisenraspel gut zerkleinert.

Bei Hartgummiartikeln und bei kompakten Weichgummiwaren gelingt das sehr leicht. Aber auch die entsprechende Zerkleinerung dünnerer Weichgummiplatten, Röhren usw. bietet meist keine Schwierigkeiten, wenn man sie zu dickeren Rollen wickelt, fest zusammenbindet und nun in der Querrichtung raspelt. Lediglich unvulkanisierte Muster, sehr weiche Patentgummis, Kautschukstoffe und dergl. lassen sich nicht pulverisieren. Man knetet diese, wenn angängig, gut durch und schneidet alsdann schmale Streifen in der Richtung der diagonalen und der Mittellinien heraus, die gut gemischt und zu kleinsten Stückchen zerschnitten werden. Es ist von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden, für diese Zerkleinerung und für die Darstellung des Durchschnittsmusters kleine Mahl- oder Waschwalzen anzuwenden, um einmal von größeren Mengen einen gleichmäßigen Durchschnitt erzielen zu können und dieselben gleichzeitig zu zerreißen. Wir möchten diese Art der Darstellung des Durchschnittsmusters nicht empfehlen, weil, besonders bei den vulkanisierten Waren, durch das starke Arbeiten der Walzen eine Depolymerisation des Kautschuk-Moleküls Platz greifen kann, wodurch die Löslichkeitsverhältnisse und dadurch wieder die Analysenresultate nachteilig beeinflußt werden können.

2. Das Trocknen der Durchschnittsprobe.

Das Trocknen der Proben ist eine Operation, welche beim Gang der Analyse sich oft wiederholt und auf die besondere Sorgfalt verwendet werden muß. Am besten ist es, die Muster in Porzellanschiffchen abzuwägen, solche zu mehreren in ein weites Glasrohr zu bringen und im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom bei einer Temperatur von 80 bis 95° zu trocknen. Bei dieser Arbeitsweise ist keinerlei Zersetzung zu befürchten. Trocknet man im luftverdünnten Raum, so muß man die Vorsicht gebrauchen, vor dem Öffnen des Gefäßes ganz abkühlen zu lassen; will man besonders vorsichtig sein, so kann man anstatt Luft ein indifferentes Gas in das Gefäß hineinlassen. Letztere Arbeitsweise ermöglicht zwar die Anwendung einer niedrigen Temperatur, hat aber sonst mancherlei Nachteile. Die vielfach verwendete Trocknung im Leuchtgasstrome ist zwar einfach, aber durchaus zu verwerfen, weil der Kautschuk in jedem Fall erhebliche Mengen der Kohlenwasserstoffe aus dem Gase zurückhält. Die Trocknung an der Luft im Trockenschrank bei 90—96° C endlich hat den Nachteil, daß besonders bei gefüllten, vulkanisierten Waren Oxydation des Kautschuks nicht ganz

vermieden werden kann. Das letztere Verfahren hat aber die große Einfachheit für sich. und bei Übung und Aufmerksamkeit ist es durchaus zuverlässig. Auch die Differenzmethode bei der Extraktion (vgl. w. oben) ist sehr wertvoll.

3. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandteile.

Der Aschengehalt wurde früher als wichtigste Konstante einer jeden Kautschukanalyse angesehen. Natürlich gibt er stets annähernde Werte für die Summe der vorhandenen anorganischen Bestandteile. Dennoch können sich recht erhebliche Differenzen ergeben, da bei der Veraschung Carbonate und Sulfate mehr oder weniger weit zersetzt, Oxyde geschwefelt werden und flüchtige Metallverbindungen entweichen. Die trotzdem bei beschwerten Waren als erste Bestimmung stets auszuführende Veraschung kann daher nicht als maßgebend für die Menge der enthaltenen Mineralbestandteile angesehen werden; sie dient indessen einerseits zur Kontrolle der anorganischen Einzelbestimmungen, andererseits ist sie notwendig für den Fall der später zu besprechenden Berechnung des Faktisgehalts nach Henriques. Zur Ausführung der Aschenbestimmung werden etwa 0,5 g der Durchschnittsprobe in einem flachen, außen unglasierten Porzellanschälchen von ca. 5 cm Durchmesser, unter Anwendung folgender Vorsichtsmaßregeln erhitzt. Asbest- oder Blechscheiben werden mit runden Ausschnitten von 3—4 cm Durchmesser versehen, und in diese die Schale hineingesetzt. Es wird nun mit kleiner Flamme langsam der Kautschuk und die organische Substanz wegsublimiert, ohne daß das Abziehende Feuer fängt. Es gelingt so in den meisten Fällen, nur mit geringer Rußabscheidung oder sogar meist gänzlich ohne eine solche, die organische Substanz zu verjagen. Wird in gewöhnlicher Weise die Veraschung ausgeführt, so entsteht stets in größeren Mengen Ruß, welcher erst durch längeres Glühen zu entfernen ist. Durch die im letzteren Falle erforderliche höhere Temperatur wird die Genauigkeit der Aschenbestimmung natürlich noch weiter herabgemindert und viel Zeit verloren. Bei sorgfältiger Ausführung dauert eine Aschenbestimmung nicht länger wie 10—20 Minuten und erfordert nur mäßige Temperatur, bei der eine Zersetzung des Carbonates z. B. ziemlich weitgehend, wenn auch nicht ganz vermieden werden kann. Die Asche wird abgewogen und zur Ausführung der qualitativen Untersuchung nach dem üblichen Analysengang benutzt.

Bei unbeschwerten Kautschukwaren ergibt die Aschenbestimmung den genauen Gehalt an mineralischen Verunreinigungen, die selbst bei gut gewaschenen Rohkautschuken mehrere Zehntel Prozente, ja bei einzelnen Sorten mehrere ganze Prozente zu betragen pflegen.

4. Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels usw.

Diese Bestimmungen sind gegen früher etwas vereinfacht. und geben wir dieselben in den bei uns und anderswo üblichen Ausführungsformen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 802; 1899.

an. Nach unseren heutigen Erfahrungen empfehlen wir am meisten das einfache Verfahren b. Allerdings ist etwas mehr Aufmerksamkeit erforderlich wie bei a, dafür wird aber viel Zeit erspart.

a) Ca. 1 g der zerkleinerten Durchschnittsprobe wird in einem kleinen Philippsbecher mit Ausguß abgewogen und sofort mit 15—20 ccm konzentrierter, reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 übergossen. Nach kurzem Stehen wird der Becher, welcher mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt ist, auf ein kaltes Wasserbad gesetzt und dieses langsam angewärmt. Die eintretende Reaktion ist in keinem Falle so stark, daß ein Spritzen stattfindet. Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion vorüber. Die Mischung wird noch heiß in die bekannte, außen unglasierte Aschenschale von ca. 5 cm Durchmesser hineingegossen und auf dem Wasserbade abgedampft. Man beläßt den kleinen Glasstab, an dem man die Mischung aus dem Becher in die Schale gegossen hat, während der ganzen später folgenden Behandlung in der letzteren. Den Philippsbecher spült man mit konzentrierter oder rauchender Säure nach. Es ist empfehlenswert, nach Verjagung der angewendeten Salpetersäure den Schalenrückstand noch zweimal mit je 3 ccm rauchender Salpetersäure zu behandeln. Ist derselbe hiernach bis zu zähester Sirupkonsistenz eingedickt, so löst man ihn in einigen Tropfen Alkohol und verrührt die Flüssigkeit in der Wärme leicht und sicher mit einem feinpulverigen Gemisch aus reiner Soda und Salpeter (i. V. 5 : 3) zu einem gleichmäßigen Brei oder Pulver und überstreut die Mischung noch genügend mit dem Salzgemisch. Hiernach wird sorgfältig bei 120—130° C getrocknet. Es folgt dann der zweite Teil der Operation, die Schmelze, die im Anfang sehr vorsichtig und unter ganz allmählicher Steigerung der Temperatur vorgenommen werden muß, um plötzliche Verpuffungen zu vermeiden. Man setzt hierzu das Schmelzschälchen etwa 5 cm über eine ganz kleine leuchtende Bunsenflamme, die dann langsam höher geschraubt wird, und überdeckt das erstere noch mit einem zweiten Schälchen derselben Form (Hohlseite nach unten). War die vorausgegangene Trocknung nicht vollständig, so wischt man vom Deckschälchen von Zeit zu Zeit das etwa auftretende Wasser ab, damit nicht ein Tropfen zurückfällt und so eine plötzliche Reaktion herbeiführt. Tritt dennoch einmal eine Verpuffung ein, so bleiben weggeschleuderte Teilchen in der Deckschale, wo sie später für sich mit Soda-Salpeter geschmolzen werden. Unter normalen Verhältnissen aber schwärzt sich die Masse allmählich an den Rändern und kann dann kräftiger geschmolzen werden, während in der Deckschale sich nur braune, schwefelfreie Destillationsprodukte ansammeln. Die Dauer der Schmelze, die man gegen Schluß, nach Abnahme der Deckschale, durch Rühren des mit der Tiegelzange gefaßten Glasstäbchens beschleunigt, beträgt 1½—2½ Stunden.

Die Schälchen werden mit einer dünnen Innenglasur für diesen Zweck von der Firma Haldenwanger, Charlottenburg, besonders hergestellt. Zu empfehlen ist es, die Schmelze in den Schalen nicht ganz kalt werden zu lassen, sondern sie über ganz kleiner Flamme mäßig abzukühlen und noch warm mit siedendem Wasser die Krusten zur

Lösung zu bringen. Nachdem die Schälchen einige Male ausgespritzt sind, pflegen sie rein zu sein, und es gelingt sehr leicht, dem normalen Analysengange entsprechend, die Alkalisulfate von den Carbonaten und Oxyden der Metalle und Erden zu trennen. Diese letzteren also der nicht in Lösung gehende Schaleninhalt werden zu dem Zweck auf einem kleinen Filter gesammelt, und so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt.

Nur falls größere Mengen Kieselsäure vorhanden sind, worüber die qualitative Analyse der Asche bereits Auskunft gegeben hat, kann ein Teil derselben gelöst sein. Man dampft alsdann das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zur Trockne, macht so die Kieselsäure in bekannter Weise unlöslich und filtriert ein zweites Mal. Im Filtrat befindet sich jetzt der gesamte Schwefel in Form von Schwefelsäure: er wird in üblicher Art als schwefelsaurer Baryt gefällt und bestimmt. Da ziemlich viel Nitrate zugegen sind, darf man nicht versäumen, das gefällte Baryumsulfat zur Entfernung von etwa mitgefallenem Baryumnitrat mit heißer Salzsäure auszuwaschen. Bei Hartgummiwaren oder bei Weichgummiwaren, die mit großen Mengen von Sulfaten beschwert sind, empfiehlt es sich, nur einen aliquoten Teil des Filtrates zur Schwefelbestimmung zu benutzen.

Auf den Filtern gesammelt hat man, wie bereits erwähnt, alle in den Kautschukwaren vorhandenen mineralischen Bestandteile in Form der Oxyde oder Carbonate, also in leicht löslichem Zustand [1]). Man wäscht die Filter daher direkt mit heißer, verdünnter Salzsäure aus, wobei die Kieselsäure allein ungelöst zurückbleibt, und verwendet die salzsaure Lösung zur quantitativen Bestimmung der übrigen Metalloxyde nach den allgemein bekannten Methoden.

Einzig Quecksilberverbindungen würden bei dieser Art des Arbeitens verloren gehen. Da Zinnober in feineren roten Gummiwaren häufig vorkommt, so müßte man bei solchen zur Quecksilberbestimmung die Schmelze vermeiden. In derartigen Fällen wird nun, ebenso wie bei Gegenwart von Goldschwefel, die Bestimmung dieser Anteile in einer gesonderten Probe ausgeführt. (Siehe unter 14.)

b) Ein anderes besonders zu empfehlendes Verfahren zur Schwefelbestimmung ist das folgende: Die etwa 0,5 g betragende Kautschukprobe wird zerkleinert direkt in dem Aschenschälchen abgewogen und mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Salpetersäure 1 Stunde hindurch bei Zimmertemperatur unter dem Abzuge stehen gelassen. Hiernach wird das Schälchen auf das kalte Wasserbad gesetzt und das letztere langsam angeheizt. Eine zu starke Reaktion ist kaum zu befürchten und uns jedenfalls nicht ein einziges Mal vorgekommen. Ist die zunächst zugegebene Säure verjagt,

[1]) Sehr geringe Mengen Blei, Kalk und Antimon werden mitunter im alkalischen Filtrat der Schmelze gefunden. Ihre Vernachlässigung führt keine irgendwie ins Gewicht fallende Ungenauigkeit herbei, höchstens empfiehlt es sich, in der Mutterlauge von der S-Bestimmung in Lösung gegangenes Antimon mit H_2S zu fällen.

so werden 5 ccm rauchender Salpetersäure hinzugegeben, und nun wird in allen Einzelheiten, wie oben beschrieben, weiter gearbeitet.

c) Erwähnt werden soll noch die Carius-Methode. Nach dieser werden 0,5 g bis maximal 1 g der Kautschukprobe in einem Wiegeröhrchen abgewogen und in ein Einschmelzrohr gebracht, das vorher mit 3—5 ccm rauchender Salpetersäure beschickt worden ist. Das zugeschmolzene Rohr wird durch ein Schutzrohr gesichert und nunmehr die Salpetersäure zur Kautschukprobe fließen gelassen. Bei vorsichtigem Experimentieren ist das Verfahren brauchbar. Bei sehr niedrig vulkanisierten und faktishaltigen Produkten können leicht erhebliche Explosionen auftreten. Das Rohr wird in der gleichen Weise weiter behandelt, wie dies bei der Carius-Methode üblich ist. Die nach beendetem Aufschluß aus dem Rohr gespülte Masse kann jedoch nicht direkt zur Schwefelsäurebestimmung verwendet werden, weil in hr Metalle und Erden, soweit sie als Sulfate vorhanden waren, nicht aufgeschlossen sind und, soweit sie als Oxyde zugegen waren, in Lösung gingen oder in Sulfate übergeführt wurden. Die gesamte Menge wird daher im Schälchen zur Trockne gedampft und mit Soda-Pottasche-Gemisch in bekannter Weise durch Glühen aufgeschlossen. Die Schmelze wird behandelt wie die unter 4. a) erhaltene und dient zur Bestimmung der mineralischen Anteile und des Schwefels in Form von Schwefelsäure.

d) Endlich soll noch auf das sog. v. Koneksche Rapidverfahren hingewiesen werden, welches darauf beruht, daß die Kautschukprobe in einem Natriumsuperoxydzündsatz zersetzt wird. Die genaue Beschreibung des Verfahrens würde zu weit führen und soll es genügen, auf die Arbeit von P. Alexander (Gummi-Ztg. 18, 729 ff; 1904) zu verweisen, in der speziell auch die von Pennock und Morton angegebene titrimetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels empfohlen und beschrieben wird.

5. Bestimmung des Chlors.

Chlor ist in Kautschukwaren lediglich in organischer Bindung vorhanden. Zur quantitativen Chlorbestimmung wird die Substanz (1 g) vorsichtig mit Soda-Salpeter-Gemisch verschmolzen. Ein Verlust an Halogen ist dabei nicht zu befürchten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt und nun entweder dieser Überschuß nach Volhard mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitriert oder aber das ausgefällte Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Man überzeuge sich vorher stets, daß das angewendete Soda-Salpeter-Gemisch nicht nur chlor-, sondern auch chloratfrei ist, daß also eine Probe desselben auch nach längerem Schmelzen keine Chlorreaktion zeigt.

Aus der Chlorbestimmung kann folgendes gefolgert werden:

Bei unvulkanisierten Waren weist ein Chlorgehalt auf die Anwesenheit von weißem Faktis hin. Da dieser im allgemeinen 6—8 Proz. Chlor enthält, läßt sich der ungefähre Faktisgehalt schon aus der gefundenen Chlormenge annähernd berechnen. Bei heiß vulkani-

sierten Waren deutet ein Chlorgehalt ebenfalls auf weißen Faktis hin; denn Chloride kommen in den Kautschukwaren nicht vor. Wie aber bereits erwähnt, kann bei der Heißvulkanisation ein Teil des Chlors der Surrogate verloren gehen, so daß die dann noch vorhandene Menge nicht auf die Größe des Faktisgehaltes schließen läßt. Bei kalt vulkanisierten, surrogatfreien Waren ergibt sich aus dem Chlorgehalt die Menge des chemisch gebundenen Chlorschwefels, da dieser sich, wie oben dargelegt ist, dem Kautschukmolekül glatt anaddiert. Sind zugleich in diesen Waren Surrogate nachgewiesen, so kann ein Teil des Chlors dem weißen Faktis angehören. In diesem Falle sind ebenfalls Chlor und Schwefel in etwa äquivalenter Menge vorhanden, während bei Anwesenheit von braunem Faktis wesentlich mehr Schwefel als Chlor vorhanden sein würde. In kalt vulkanisierten Mischungen von Kautschuk und weißem Faktis kann man aus dem Gehalt an mit Kautschuk verbundenem Schwefel annähernd den Chlorgehalt berechnen, der auf das Vulkanisierungsmittel entfällt. Der Rest des Gesamtchlorgehaltes gehört dem Faktis an.

6. Bestimmung des an Metalle gebundenen Schwefels.

In anorganischer Bindung kann Schwefel vorhanden sein:

a) In Form von Sulfiden: Durch Auskochen der Substanz mit Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches werden diese zersetzt. Man filtriert hierauf, wäscht mit Wasser aus, trocknet, wägt und bestimmt den Schwefel der so erhaltenen Substanz. Der Sulfidschwefel ergibt sich aus der Differenz gegen den Gesamtschwefel. Diese Bestimmung ist aber in vielen Fällen überflüssig. Bleisulfid, das sich häufig vorfindet, ist kaum je als solches den Mischungen zugefügt worden. Es entsteht vielmehr zumeist erst im Laufe der Vulkanisation aus Bleioxyden, die für dunkle Kautschukwaren häufig Verwendung finden. Den Schwefelgehalt von Goldschwefel (Schwefelantimon, das für rote Gummiwaren vielfach benutzt wird,) kann man aus dem Antimongehalte berechnen, unter der annähernd zutreffenden Annahme, daß der technische Goldschwefel die mittlere Zusammensetzung Sb_2S_4 zeigt (siehe S. 853). Quecksilber ist nur in Form von Zinnober HgS vorhanden. Aus einem ev. ermittelten Quecksilbergehalte wird deshalb der Sulfidschwefel direkt berechnet. Ferner ist Zinksulfid, aus Lithopone stammend oder aus Zinkweiß bei der Vulkanisation entstanden, häufig vorhanden.

b) In Form von Sulfaten. Von Sulfaten kommen eigentlich nur Baryum- und Calciumsulfat als Füllmittel von Kautschukwaren vor. Wurden Baryumverbindungen gefunden, und erhält man beim Auskochen einer Probe der Substanz mit verdünnter Salzsäure keinen Baryt in Lösung, so ist dieser in Sulfatform vorhanden. Der zugehörige Schwefel läßt sich mithin aus dem Baryumgehalt berechnen. Die an Calcium gebundene Schwefelsäure bestimmt man durch vollständiges Auskochen einer gewogenen Probe mit Salzsäure und Fällen der Schwefelsäure im

Filtrat als Baryumsulfat. Andere Sulfate sind meist bei der Vulkanisation entstanden oder stammen aus Regenerat.

7. Bestimmung der Kohlensäure.

Zu den häufigsten Beschwerungen der Kautschukwaren gehören Carbonate, vor allem Kreide, aber auch Blei-, Zink- und Magnesiumcarbonat. Da neben diesen auch die entsprechenden Oxyde zum Füllen verwendet werden, so muß eine direkte Kohlensäurebestimmung häufig ausgeführt werden. Man benutzt hierzu am besten den bekannten Geißlerschen Apparat, dessen Vorlagen mit wenig Schwefelsäure oder besser noch mit Glaswolle und Schwefelsäure beschickt sind. 1 g der Probe wird, am besten mit verdünnter Phosphorsäure oder auch mit Salzsäure, zersetzt und die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust bestimmt. Da auf diese Weise aus Sulfiden (Bleisulfid, Goldschwefel usw.) Schwefelwasserstoff entweichen könnte, so wird die Substanz mit Kupfersulfatlösung überschichtet und der letzteren ca. 50 proz. Alkohol zugefügt, um so die Benetzung der Fläche zu erhöhen. Läßt man nunmehr die Säure einfließen, so wird der gesamte etwa entstehende Schwefelwasserstoff von der Kupferlösung gebunden. Die Resultate sind recht genaue, aber nur da, wo ein fein zerriebenes Kautschukmuster zur Verfügung steht. Bei unvulkanisierten Mustern und überall da, wo kein Pulver, sondern nur geschnittene Stücke zur Analyse vorliegen, versagt die Methode, da die Säure nicht imstande ist, in das Innere der Stückchen, auch wenn sie noch so klein geschnitten sind, einzudringen. In diesem Fall kann man mit allerdings nur teilweisen Erfolg nach dem von C. O. Weber (Chem.-Ztg. 18, 1065; 1894) angegebenen Verfahren das Kautschukmuster zuerst durch Kochen mit Nitrobenzol von Kautschuk ganz oder doch zum größten Teil befreierr und nach dem Auswaschen, Trocknen und Wägen in einem aliquoten Teil der jetzt zergangenen und feinpulverig gewordenen Substanz nach der oben angegebenen Methode die Kohlensäure bestimmen.

Die Verfahren zu 6 und 7 können als gänzlich veraltet bezeichnet werden. Genauer und einwandsfreier ist das nach 8 beschriebene Verfahren zur direkten Bestimmung der mineralischen und anderen Füllmittel, welchen allerdings die Extraktion (s. Nr. 9) unbedingt voranzugehen hat.

8. Direkte Bestimmung der Mineralbestandteile und Füllstoffe mit Ausnahme der in Aceton (vgl. 9) löslichen und des Faktis.

a) Methode Frank-Marckwald (Gummi-Ztg. 22, 134; 1908).

Arbeitsweise: Die zu untersuchende Probe wird in üblicher Weise zerkleinert und mit Aceton quantitativ extrahiert. Vom ungelösten Rückstand wird je 1 g mit 30 ccm Xylol in den für den Zweck besonders konstruierten weiten, starken Reagenzgläsern mit eingeschliffenem Glasstopfen übergossen. Diese werden dann in einem Gestell (gleichzeitig 4 bis 6 Proben) in den Autoklaven eingesetzt. Der Autoklav ist vorher

mit einer genügenden Menge Xylol als Heizflüssigkeit beschickt; diese Menge muß ausreichend sein, um jede Überhitzung des Apparates zu vermeiden. Wir füllen so, daß der mit den Einsätzen versehene Autoklav etwa halb mit Flüssigkeit gefüllt ist. Dann wird geschlossen und nun langsam in ca. 1 Stunde auf 15 Atm. angeheizt. Es ist dann leicht, die Beheizung so zu regulieren, daß der Druck zwischen 15 und 18 Atm. sich 3 bis 4 Stunden hindurch gleichmäßig erhält. Drei Stunden Reaktionsdauer genügen im allgemeinen. Bei sehr kernigen Kautschukproben ist es sicherer und auf keinen Fall nachteilig, den Versuch 4 Stunden in Reaktion zu lassen. Dann läßt man abkühlen und öffnet. Hat das Reaktionsprodukt sich klar in Bodensatz und Lösung getrennt, so wird nur mit dem gleichen Volumen Äther aufgefüllt und etwas umgerührt; ist dies nicht der Fall, so werden zunächst 1 bis 3 ccm absoluter Alkohol zugesetzt, wobei noch geringe Kautschukteilchen ausfallen und die Suspensionen zu Boden reißen. Hiernach wird mit Äther aufgefüllt. Die Mischung bleibt über Nacht stehen. Der Rückstand — das Ungelöste — wird dann auf einem gewogenen Filter (Nr. 400 Dreverhoff, Dresden) gesammelt, mit Äther nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Die ev. Alkoholfällung wird durch Äther vollkommen wieder gelöst. Der gut ausgewaschene Filterrückstand ist meist ein trockenes, staubiges Pulver von grauer, schwarzer oder mehr oder weniger weißer Farbe. Es enthält die mineralischen Bestandteile, Kohlenstoff und andere mechanische Zusätze. Es kommt auch vor, daß sich noch kleine, klebrige Reste Kautschuk darin finden; dieselben werden entweder mit einem passenden Lösungsmittel herausgelöst oder leicht bei der weiteren quantitativen Bestimmung der Mineralien ermittelt. Nach der Wägung wird am besten eine ganze Probe zur Gesamtschwefelbestimmung benutzt und eine zweite zur quantitativen Bestimmung der anorganischen Substanzen, Carbonate, Sulfide und der ungelösten organischen und verbrennlichen Substanzen verwandt. Alle Einzelheiten dieser Arbeiten können im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt und brauchen an dieser Stelle nicht behandelt zu werden. Der Arbeitsweg aber sei kurz szizziert. Die trockene, gewogene Substanz wird erst mit verdünnter und dann mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme behandelt, um alle Carbonate, die löslichen Sulfide usw. zu entfernen; dann wird dieselbe ausgewaschen, getrocknet und wieder gewogen. (Differenz: in Säure lösliche Anteile, die der Art und Menge nach im Filtrat bestimmt werden können.) Nun wird verascht. Der erhaltene Glühverlust gibt die tatsächlich vorhanden gewesene, verbrennbare organische Substanz an. Die bleibenden Mineralbestandteile werden nun in bekannter Weise durch Aufschließen im einzelnen quantitativ bestimmt. Die Interpretation der so erhaltenen analytischen Daten im Rückstande ist bei Kenntnis der Materie relativ einfach.

b) Hinrichsen-Manasse (Chem.-Ztg. **33**, 735; 1909) sind dem zu a zitierten Wege gefolgt und haben versucht, die Autoklavenbehandlung zu umgehen, indem sie eine Petrolfraktion von 230—260° C zur Lösung verwendeten, welche also beim Sieden der Temperatur des auf 15 Atm. erhitzten Xylols in der Wärmewirkung entspricht. Leider ist dieses Ver-

fahren bisher nicht mit genügendem Erfolg durchführbar gewesen. Ihre Arbeitsweise wurde von Frank-Marckwald (Gummi-Ztg. 1909. Nr. 48 und Chem.-Ztg. **33**, 812; 1909) bis zu einem gewissen Grade für manche Mischungen verwendbar gemacht. Von dieser Seite wurde neben der sich in manchen Fällen als gutes Lösungsmittel erweisenden Petrolfraktion auch vor allen Dingen das Paraffinöl vom spez. Gew. 0,86 für diese Zwecke empfohlen.

Die geänderte Arbeitsweise ist die folgende:

Der zerschnittene, extrahierte Kautschuk wird mit 25 ccm der Petrolfraktion, besser mit Paraffinöl spez. Gew. 0,86, 15 Minuten bis 6 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen werden 50 bis 100 ccm Petroläther, Benzin oder Äther hinzugegeben, nicht aber Benzol. Die Flüssigkeiten klären sich meist schnell und können, bei Verwendung der genannten Verdünnungsmittel, nach 2 bis längstens 10 Stunden filtriert werden. Bei Anwendung von Benzol (Hinrichsen) ist zum vollkommenen Absetzen und zur Erlangung einer klaren Filtration manchmal ein Monat nicht genügend. Man kann dem Nachteil häufig durch Zentrifugieren abhelfen, doch ist z. B. Goldschwefel bei Zusatz von Benzol nicht quantitativ aus dieser kolloidalen Verteilung zur Abscheidung zu bringen. Nach dem Filtrieren wird der auf dem Filter verbleibende Rückstand sorgfältig mit dem angewendeten Verdünnungsmittel ausgewaschen und dann zusammen mit dem zur Kochung verwendeten und gleichfalls vorher gewogenen Glase getrocknet und gewogen. Die Summe der erhaltenen Gewichtszunahmen ist der Gesamtrückstand. Dieser wird nun, je nachdem welche Mineralbestandteile die qualitative Analyse ergeben hat, entweder mit Schwefelammon ausgewaschen, um Antimonverbindungen zu entfernen und dann erst mit mehr oder weniger verdünnter, warmer Salzsäure oder eben gleich mit der warmen Säure behandelt. Hierbei wird dafür gesorgt, daß quantitativ aus dem Kochgefäß alle Rückstände heraus und auf das Filter oder in einen Gooch-Tiegel gefegt werden. Nach dieser Behandlung, und, nachdem alle Säure sicher aus dem Rückstande ausgewaschen ist, wird von neuem getrocknet und wieder gewogen. Es sind nun alle diejenigen Substanzen entfernt, welche bei dem Glühen bzw. Verbrennen des Rückstandes sich noch zersetzen oder verflüchtigen können, und kann nun der Tiegelinhalt bzw. das Filter verascht werden; die Differenz zwischen dem so erhaltenen Glührückstand und der vorhergegangenen Wägung ist dann Ruß und organische Substanz. Eine direkte Rußbestimmung ist auf diesem Wege natürlich nicht möglich.

9. Die Extraktion der Muster mit Lösungsmitteln.

Eine der am häufigsten wiederkehrenden Arbeiten ist die Extraktion der Probe mit organischen Solventien. Die Ausführung geschieht bei Verwendung einheitlich siedender Lösungsmittel im Zuntzschen, von uns etwas geänderten [1]), sonst im gewöhnlichen [2]) Soxhlet-Extraktions-

[1]) Zu beziehen durch Paul Altmann, Berlin.

[2]) Eine andere sehr nette Apparateanordnung ist die von Schidrowitz, bei welcher alle Verbindungen durch Quecksilberverschlüsse hergestellt werden.

apparat. Als Siedegefäß dient am besten der weithalsige Erlenmeyer- (Philippsbecher) oder der Soxhlet-Kolben. Es werden zweckmäßig 6 solcher Apparate an einer Kühlerbatterie vereinigt, wie es die nebenstehende Skizze zeigt (Fig. 144).

Pulverig zerkleinertes Material wird in eine Soxhlet-Hülse gebracht, in schmale Streifen geschnittenes auf Batist, wie auf S. 835 skizziert, ausgebreitet und der zusammengefaltete Stoff über einen Glasstab aufgerollt. Die Extraktionen dauern 6—10 Stunden, und die Beendigung derselben wird durch Verdampfung einer kleinen Probe Flüssigkeit aus dem Extraktor kontrolliert. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Die Bestimmung kann durch Wägung des getrockneten Extraktionsrückstandes kontrolliert werden. Die Differenz zwischen der Säure der beiden so erhaltenen Wägungen und dem angewandten Gewicht ist die Feuchtigkeit.

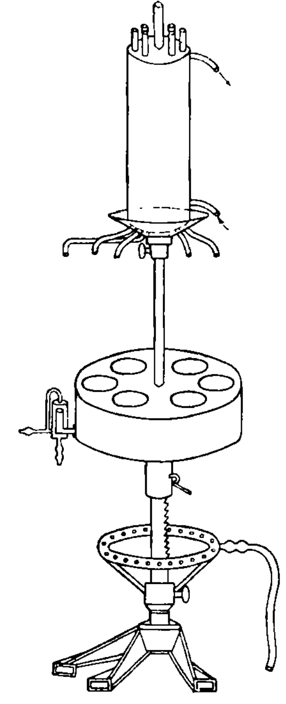


Fig. 144.

10. Die Behandlung des Musters mit alkoholischem Kali (Faktisbestimmung).

Aus den beschriebenen Eigenschaften des Faktis ergibt sich, daß seine Bestimmung in der Kautschukware bzw. Mischung durch Behandlung mit alkoholischem Kali erfolgen muß. Etwa 5 g des rohen oder bereits mit Aceton extrahierten Musters werden mit 25 ccm halbnormaler alkoholischer Alkalilauge 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wozu am besten gleichfalls ein Philippsbecher verwendet wird. Der von dem Lösungsmittel durch Abdestillieren getrennte Rückstand wird vollkommen vom Alkohol befreit und mit siedendem Wasser bis zur Entfernung des Faktis behandelt. Der nicht mehr alkalisch reagierende Rückstand wird auf gewogenem Uhrglas oder im Wägegläschen getrocknet. Die Differenz zwischen den Wägungen vor und nach der Alkalibehandlung ist die als verseifbare Substanz einzusetzende Zahl.

Wird zur Verseifung ein frisches Muster angewendet, so wird aus demselben bei dieser Behandlung alles entfernt, was verseifbar und als Seife bzw. Salz in Wassser löslich ist, und die Summe aller verseifbaren Anteile wird als Faktisgruppe zur Wägung gebracht. (Es gehören hierhin der wirkliche Faktis, die oxydierten Öle, freie fette Öle, Harzsäuren bzw. Spaltungsprodukte der Harze und ein Teil des freien Schwefels. Bei Verwendung eines vorher mit Aceton behandelten Musters sind die Anteile schon geschieden, und man erhält in Lösung nur die Seifen des gesättigt geschwefelten Faktis und des oxydierten Öles, da die anderen

Anteile bereits in Aceton gelöst worden sind. In keinem Fall findet man also die Menge des wirklich verwendeten Faktis und muß daher, besonders bei Anwendung der Verseifung auf das Rohmuster, eine Berechnung des Faktisgehaltes eintreten lassen. Eine solche ist durch experimentelle Vergleiche von Henriques festgelegt und bei derselben alles Nötige berücksichtigt. Hierzu gehört auch die Einwirkung der Lauge und des Waschwassers auf die anorganischen Beschwerungsmittel. Es werden z. B. Goldschwefel, Zinkoxyd und andere Substanzen durch dieselbe verändert oder gelöst.

10a). Bestimmung des Faktis in unvulkanisierten Mischungen.

Bei unvulkanisierten Mischungen greift das alkoholische Kali nur äußerlich an. Es muß daher der Behandlung mit Alkali eine Quellung des Materials vorausgehen. Zu diesem Zweck verfährt man wie folgt:

5 g der Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Benzol übergossen, 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Masse hat sich jetzt in einen dicken Kautschukleim verwandelt, der dem Angriff des Alkali kein Hindernis mehr entgegensetzt. Sie wird am nächsten Morgen wieder zum Sieden erwärmt, dann werden ihr 25 ccm gleichfalls zum Sieden erhitztes alkoholisches $\frac{1}{2}$ N.-Alkali zugesetzt und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Danach werden der Alkohol und das Benzol völlig abdestilliert. Aus der zurückbleibenden Masse wird die gebildete Seife, wie üblich, durch Kochen und Kneten mit heißem Wasser ausgewaschen.

10b) Modifikation der Faktisbestimmung.

Bei an mineralischen Füllstoffen reichen und faktisarmen Kautschukwaren birgt der vorher geschilderte Analysengang immerhin einige Unsicherheiten in sich. Einesteils ist die Gesamtabnahme durch Alkali eine verhältnismäßig so geringe, daß kleine Versuchsfehler übermäßig ins Gewicht fallen, andererseits ergibt die Differenz der Bestimmung der Mineralbestandteile in der ursprünglichen und in der extrahierten Substanz nicht immer ganz zuverlässige Zahlen. Um die mögliche Fehlerquelle zu umgehen, empfiehlt es sich, bei an Mineralbestandteilen reichen Waren stets folgende Vorbehandlung einzuschalten.

5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, abfiltriert und die Operation so oft wiederholt, wie noch anorganische Anteile in Lösung gehen. Schließlich wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Erst die so von der Hauptmenge der löslichen anorganischen Bestandteile befreite und getrocknete Substanz wird dann mit alkoholischem Alkali weiterbehandelt. In ihr ist jetzt der Gehalt an Surrogaten bedeutend angereichert, und es ist nicht zu befürchten, daß die Alkalibehandlung den noch bleibenden Aschengehalt weiter modifiziert. Am sichersten und mit kleinster Fehlerquelle belastet ist der Weg, aus der Seifenlösung durch Ansäuern die ge-

schwefelten Fettsäuren auszufällen, sie dann quantitativ von der Lauge zu trennen und in bekannter Weise zur Wägung zu bringen.

11. Bestimmung von Ruß, organischen, bisher nicht genannten Füllmitteln usw.

a) Die ältere Methode. Zur Erkennung und Bestimmung von Ruß, Stärke, Mehl, Dextrin, Faserstoffen und der mineralischen Anteile ist es erforderlich, die Kautschuksubstanz in Lösung zu bringen. Dies kann geschehen durch ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt so hoch liegt, daß beim Erhitzen mit ihm das Kautschukmolekül zu löslichen Substanzen abgebaut wird. Weber hat für diesen Zweck das Nitrobenzol und Nitronaphthalin eingeführt, nachdem vorher Henriques Petroleum vorgeschlagen hatte. Verfasser verwendeten mit Erfolg auch Anilin, bei dem die erforderliche Kochdauer zwar eine längere ist. bei dessen Benutzung aber schließlich eine dünnere und leicht filtrierbare Lösung entsteht. Bei dem Kochprozeß werden die unlöslichen Kohlehydrate gleichzeitig in wasserlösliches Dextrin oder gar Zucker übergeführt. Die Methode hat mancherlei Mängel und wird nur selten ausgeführt. Sie kann bei Schuhen und Weichgummiwaren befriedigende Resultate geben. Gut gemischte und vulkanisierte Para- und andere Kautschuke auf diesem Wege vollkommen in Lösung zu bringen, gelang bisher in keinem Falle.

Ausführung. Das mit Aceton und alkoholischen Kali bereits behandelte Muster wird mit der 50 fachen Menge Nitrobenzol, Nitronaphthalin oder Anilin bis zur möglichst vollkommenen Zerstörung des Kautschukmoleküls gekocht. Hierzu sind bei Weichgummiwaren und unvulkanisierten Mischungen mindestens 2 Stunden, meist aber weit längere Zeiten erforderlich. Die entstandene Lösung ist, wenn Anilin oder Petroleum verwendet wurden, meist dünnflüssig, während sie bei Nitrobenzol und Nitronaphthalin häufig gelatinös erstarrt. Bei Verwendung von Anilin und Petroleum gaben Verfasser, nach dem Abkühlen auf 70° C, das gleiche Volumen Essigsäther hinzu, ließen weiter abkühlen und filtrierten dann sofort oder nach vorherigem Zentrifugieren. Die Filtration verläuft häufig leicht und schnell, wenn eine dünnflüssige Lösung vorliegt und das Ungelöste sich gut absetzt. Bei Anwendung von Nitrobenzol wird nach den Angaben Webers mit dem doppelten Volumen Äther oder Benzin verdünnt. Das Arbeiten mit Nitrobenzol und Nitronaphthalin ist an sich wenig erfreulich und wird es im vorliegenden Falle dadurch noch weniger, daß die Lösungen (?) sehr schwer filtrieren.

Der Filterrückstand wird mit Essigäther oder Benzin gewaschen, getrocknet und in der bekannten Weise gewogen. Mit Wasser werden dann die in Dextrin übergeführten Substanzen herausgewaschen und aus der Differenz durch Wägung bestimmt. Ruß und Faserstoffe werden durch Veraschung bestimmt. Vor und nach der Veraschung muß eine Kohlensäurebestimmung ausgeführt und der bei der Veraschung eingetretene Kohlensäureverlust in Rechnung gesetzt werden, d. h. der beim

Verglühen entstandene Kohlensäureverlust wird von dem Gesamtglühverlust in Abzug gebracht.

Für genaue Kohlensäure- und Sulfidbestimmungen ist der Rückstand geeignet.

Diese Methode ist hier mit aufgeführt, weil sie vielfach noch immer angewendet wird. Sie ist jedoch durchaus nicht zu empfehlen. Will man nicht im Autoklaven arbeiten (vgl. 8a), was am sichersten und einfachsten ist, so wähle man wenigstens die von Hinrichsen vorgeschlagene Petrolfraktion von 230—260° C (vgl. 8b) oder Paraffinöl vom spez. Gew. 0,86 zur Lösung. Hoffentlich gelingt es, die Nitrobenzol- usw. Methode bald gänzlich auszuschalten. Die zu 8a und die auch von den Verfassern modifizierte zu 8b angeführte Methode hat die analytische Arbeit weit zuverlässiger gemacht und gestattet ohne Berechnung ziemlich sicher die indirekte Kautschukbestimmung und besonders die genaue Ausmittelung der mineralischen Bestandteile, des Russes usw. in der Form, in der diese Substanzen wirklich in der Mischung vorliegen.

12. Die Bestimmung der nicht acetonlöslichen Harze in Hartgummiwaren.

Für Hartgummiwaren kommt noch eine Anzahl von Hartharzen zur Verwendung, die in Aceton nicht oder nur teilweise löslich sind. Für die Lösung dieser schlägt Weber (The Chemistry of India Rubber, London, Charles Griffin & Co,. 1902) Epichlorhydrin vor.

Er gibt folgende Löslichkeitstabelle S. 259:

	in Aceton	in Epichlorhydrin
Kopal	teilweise löslich	löslich
Dammar	- -	-
Mastix	- -	-
Sandarak	löslich	teilweise löslich
Schellack	unlöslich	löslich

Es wird, um auch diese Substanzen von Kautschuk und den mineralischen Bestandteilen zu trennen, nach der Extraktion mit Aceton auch mit Epichlorhydrin extrahiert.

13. Bestimmung der Teer-, Asphalt- usw. Zusätze.

Dieselben können angenähert durch Extraktion mit Pyridin bestimmt werden. Pyridin löst aber auch Kautschuk (Ditmar), und darf daher mit diesem nur kurze Zeit extrahiert werden (Herbst). Auch darf nicht übersehen werden, daß schon in Aceton ein Teil der Teer-, Asphalt- usw. Bestandteile löslich ist. Mehr Anhalt über die zugesetzte Substanz gibt die Art und Menge des ev. aufgefundenen Kohlenstoffes. Auf Sicherheit kann keine der bekannten Teer- usw. Bestimmungsmethoden Anspruch machen. In manchen Fällen ist Essigäther zur Nachextraktion zu empfehlen.

14. Direkte Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukmischungen [1]).

Zur Bestimmung des Quecksilbers und Antimons in Kautschukwaren wurde folgender Weg als gangbar, einfach und schnell in der Ausführung gefunden; 0,5 g der Hart- oder Weichkautschukprobe werden, mehr oder weniger zerkleinert, mit 10 g Ammonpersulfat in einen Rundkolben von 100—150 ccm Inhalt gebracht und mit 10 ccm rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 übergossen. Sogleich beginnt in der Kälte die Einwirkung der Salpetersäure, die dann die Reaktion des Persulfates mit einleitet. Nach kurzer Zeit, meist nach wenigen Minuten, ist die Hauptreaktion vorüber; sie muß nun durch mäßiges Erhitzen auf dem Sandbade weitergeführt werden, bis die lebhafte Gasentwickelung abgeschlossen ist. Dies ist nach 15—20 Minuten sicher der Fall. Es zeigt sich aber häufig, daß noch rote Mineralteilchen in der Flüssigkeit treiben, und es kommt auch, wenn auch nur selten, vor, daß noch organische Substanz kohleartig vorhanden ist. Um in solchen Fällen die Reaktion durchzuführen, ist es erforderlich, im Verlauf von weiteren 10—15 Min., noch 2—3 g Ammonpersulfat in Form der üblichen Kryställchen einzeln in das Reaktionsgemisch einzutragen, wobei die Reaktion dann gleichfalls nicht zu lebhaft werden kann. Nachdem hierbei höchstens 3 g verbraucht worden sind, ist sicher die Oxydation vollendet, und meist auch die Salpetersäure bereits abgeraucht. Andernfalls erhitzt man zu diesem Zwecke noch kurze Zeit, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und die Schmelze wasserklar ist. Zu starkes und langes Erhitzen ist entschieden zu vermeiden, da es zur Bildung unlöslicher Verbindungen führen kann, die nicht näher untersucht wurden. Die ganze Arbeit ist in längstens einer Stunde, auch bei den beständigsten Gummimischungen, vollendet. Die Masse erstarrt zu einem weißen Kuchen, der sich leicht in warmem Wasser, ev. unter Zusatz von etwas Salzsäure, auflöst. Am besten wird nicht das vollkommene Erstarren abgewartet, sondern es werden, sobald die ersten Kryställchen anschießen, also die Abkühlung weit genug gediehen ist, 10 ccm Salzsäure (1,124) und nach der Lösung warmes Wasser zugegeben. In jedem Falle löst sich bei richtiger Arbeit alles bis auf die in Säuren unlöslichen Mineralbestandteile der Mischung. Von diesen wird abfiltriert, dann reichlich verdünnt und in üblicher Weise die Bestimmung als Sulfid bzw. Oxyd zu Ende geführt. Für technische Zwecke genügt es meist, Quecksilber und Antimon zusammen als Sulfide zu fällen, quantitativ von Schwefel zu befreien und zusammen zu wiegen und dann das Antimon durch Polysulfid herauszulösen und das Quecksilbersulfid, nachdem wieder der Schwefel herausgezogen wurde, zurückzuwiegen. (Für genaue Bestimmungen ist dies natürlich nicht angängig.)

Es sei noch bemerkt, daß das Verhältnis von Ammonpersulfat zu Salpetersäure durch Versuche erprobt ist, und, daß es nach den reichen

---

[1]) Frank-Birkner, Gummi-Ztg. 24, Nr. 17.

Erfahrungen mit dieser Methode nicht empfehlenswert ist, dasselbe zu ändern.

15. Direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz in vulkanisierten Waren.

Hier sind die Bestimmungen von Alexander und von Axelrod als die wichtigsten und im gewissen Grade als einigermaßen, wenn auch nicht absolut zuverlässig bewährte anzuführen.

a) Nitrosit-Methode Alexander (Gummi-Ztg. 21, 1907; 727).

0,5 g des klein zerschnittenen, sorgfältigst nach 9 mit Aceton extrahierten Kautschuks werden in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zur Quellung einige Stunden oder besser über Nacht stehen gelassen. Hiernach wird, genau in der gleichen Weise, wie oben (S. 838) für Rohkautschuk beschrieben, das nitrose Gasgemisch aus Stärke und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 in der vollkommen gleichartigen Apparatur auf die gequollenen Kautschukstückchen einwirken gelassen. Das sog. Nitrosat (Alexander) entsteht in relativ kurzer Zeit, und nach einigen Stunden sind die Stückchen vollkommen durch und durch umgesetzt. Man läßt nun noch sicherheitshalber über Nacht die nitrosierten Stückchen in der mit Gas gesättigten Lösung stehen. War die Bildung durchgreifend und fertig, so lassen sich jetzt ohne jede Schwierigkeit dieselben zum Pulver zerdrücken. Befinden sich noch elastische unangegriffene Kautschukteilchen im Innern, so wird die mit nitrosem Gas gesättigte Lösung noch einwirken gelassen, oder aber es wird nochmals Gas eingeleitet. Nach vollendeter Reaktion wird der Tetrachlorkohlenstoff oder das ev. angewendete Benzol abgegossen, das Reaktionsprodukt mit dem angewendeten Quellmittel ausgewaschen, oberflächlich getrocknet und nunmehr in ganz gleicher Weise, wie oben S. 838 bei der direkten Bestimmung der Kautschuksubstanz im Rohkautschuk beschrieben, in Aceton gelöst, filtriert und im Reaktionskölbchen ziemlich stark eingedampft. Dann verfährt man weiter nach dem von uns angegebenen Verfahren (S. 839), indem man mit Äther fällt. Bei Anwesenheit von teerigen und rußartigen Substanzen, die häufig die Filter passieren, fällt man nicht mit viel Äther, sondern man setzt erst einige ccm Äther zu, wodurch sehr schnell der Kohlenstoff niedergeschlagen wird, ohne das Reaktionsprodukt mitzureißen. Dann wird wieder filtriert und nunmehr mit viel Äther gefällt und Fällungs- und Lösungsmittel gemeinschaftlich abdestilliert. Jetzt wird im Luft- oder Wasserstoffstrom getrocknet und gewogen und dann die Substanz zur Schwefelbestimmung benutzt. Alexander hat festgestellt, daß die gesamte Menge des an Kautschuk chemisch gebundenen Schwefels in das sog. Nitrosat übergeht. Die gefundene Schwefelmenge wird vom Gesamtgewicht des Nitrosats abgezogen. Zur Berechnung auf Kautschuksubstanz ist als Mittel aus einer großen Reihe von Versuchen folgender Wert eingesetzt:

2,4 g schwefelfreies Nitrosat = 1 g reiner Kautschuk.

b) Die weitere direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz nach Axelrod als Bromid (Gummi-Ztg. 21, 1229; 1907).

Die Original-Vorschrift ist ungefähr die folgende:

1 g der Probe wird in 100 ccm abdestilliertem Petroleum vom Siedepunkt bis 300° C unter Rückflußkühlung gelöst, was durchschnittlich 2 Stunden dauert und bei Mischungen mit höheren Vulkanisationskoeffizienten eine etwas längere Zeit in Anspruch nimmt. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hat, werden unter starkem Umschütteln 10 ccm derselben in ein Becherglas von 300 ccm Inhalt abpipettiert. Zu dieser Menge, welche 0.1 g des Ausgangsmaterials entspricht, werden 50 ccm der von Budde (S. 836) zur Fällung der Tetrabromide aus Rohkautschukquellungen empfohlenen Bromlösung unter Umrühren hinzugesetzt. Der entstehende weiße Niederschlag fällt manchmal gleich klumpig, bisweilen aber auch körnig aus. Er wird etwa 3 bis 4 Stunden zum Klären und Absetzen stehen gelassen und dann mit ca. 100—150 ccm 96 proz. Alkohol unter Umrühren versetzt, bis die ganze Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages und Klären der obenstehenden Lösung, wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht und zuerst mit einem Gemisch von 1 : 1 Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, dann mit Alkohol gänzlich ausgewaschen.

Der weiße Körper, der ein Bromid des vulkanisierten Kautschuks darstellt, unterscheidet sich mit steigendem Schwefelgehalt immer mehr von den Tetrabromiden des Rohkautschuks. Der Schwefel scheint quantitativ bei Weichgummi in dem Bromid zu bleiben. Es ist daher möglich, auch bei dieser Methode die an Kautschuk gebundene Schwefelmenge aus dem erhaltenen Körper zu bestimmen. Axelrod schlägt für diesen Fall die Carius-Methode vor. In dem Bromid sind außerdem die Mineralbestandteile enthalten, und zwar einige, nämlich Quecksilber und Blei, als flüchtige Bromide usw. Man erhält daher bei der direkten Wägung des ausgefallenen Bromides Kautschukbromid plus Mineralbestandteile. Zur Kautschuksubstanz-Berechnung ist daher der Aschengehalt abzuziehen. Die Aschenfehler, sowohl die aus den Carbonaten wie aus den Bromiden, vermeidet Axelrod nach der allgemein üblichen Methode durch Veraschen unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure. Der dann noch bleibende Fehler ist nach den Angaben des Autors verschwindend klein. Das Gewicht des Glührückstandes wird vom direkt ermittelten Bromidgewicht abgezogen und zur Berechnung des Kautschuks das verbleibende Gewicht mit dem Faktor 314 multipliziert. Die gefundene Menge entspricht 0,1 g des Ausgangsmaterials.

Die Ausführung der Gesamtanalyse.

Nachdem im vorhergehenden die Eigenschaften und die aus denselben sich ergebenden Bestimmungsmethoden für die einzelnen in den Kautschukwaren vorkommenden Substanzen beschrieben sind, sollen im nachfolgenden der Gang der Analyse, Einzelheiten der Ausführung

derselben und eine Anleitung zur Interpretation der gefundenen Werte erörtert werden.

Der Analysengang beruht darauf, daß die Mischungen durch Solventien oder chemische Umsetzungen in verschiedene Gruppen zerlegt werden, und läßt sich daher am klarsten in Tabellen übersehen. Dieselben können von verschiedenen Gesichtspunkten aus geordnet werden. Die erste der folgenden Tabellen zeigt unseren heutigen Arbeitsgang, die zweite stellten wir nach den Angaben von Henriques zusammen. Die weiteren sind in den Grundlagen die von Weber aufgestellten Tafeln. In diese brachten wir die Daten mit hinein, die sich aus der Anwendung der Methoden auf der Grundlage der weiteren Arbeiten ergeben haben.

Tabelle I entspricht den Grundzügen der Arbeitsweise, wie sie sich am einfachsten aus den vorher beschriebenen Eigenschaften der Zusatzstoffe usw. ergibt.

Tabelle II enthält die alte, bei einfach und kompliziert zusammengesetzten Waren vielfach bewährte Methode von Henriques. Diese beruht darauf, daß als erstes chemisches Agens alkoholisches Kali zur Einwirkung auf das zu untersuchende Muster kommt. Hierdurch werden alle verseifbaren Anteile und die Hauptmenge des freien Schwefels zusammen gewonnen. Dadurch, daß nicht der gesamte freie Schwefel an Alkali gebunden und in Wasser löslich wird, und daß ferner, bei Anwesenheit von Harz (Kolophonium) und Harzöl, diese letzteren zum größten Teil mit in Lösung gehen, können nennenswerte Ungenauigkeiten veranlaßt werden. Aus diesem Grunde ist der zu I oder der zu III vorgeschlagene Analysenweg in manchen Fällen mehr empfehlenswert.

Tabelle III (nach Weber: The Chemistry of India Rubber, S. 256). Der Arbeitsgang der Tabelle III ermöglicht eine scharfe Scheidung der Harze, des freien Schwefels und des Öles von dem gesättigt geschwefelten und oxydierten fetten Öl (dem Faktis). Nach Weber wird zuerst alles in Aceton Lösliche aus der Probe herausgenommen und dann erst der Faktis verseift. Zur Interpretation der Analysenwerte ist es häufig nötig, die Arbeitsweisen der Tabelle I und II oder II und III nebeneinander auszuführen. In diesen Fällen muß die Summe der für die Gruppen A und C gefundenen Werte die gleiche sein.

Tabelle IV ist eine Erweiterung des Analysenganges der Tabelle III.

Tabelle V endlich, welche nur der Vollständigkeit wegen Aufnahme fand, bezieht sich nur auf Hartkautschuk und berücksichtigt die bei der Fabrikation dieses Produktes in Anwendung kommenden Fremdkörper. Wir haben in diese Tabelle noch die Alkalibehandlung mit aufgenommen, weil sich vielfach brauner Faktis in den Mischungen findet. Dieser wird wohl nur in seltenen Fällen der Mischung zugesetzt, entsteht aber bei der Vulkanisation aus dem überschüssigen freien Schwefel und dem zugesetzten fetten Öl.

Zu Tabelle I. Bei dieser Zusammenstellung soll die Arbeitsweise, der Übersichtlichkeit wegen, wiederholt und das Nötige hinzugefügt werden.

Tab. I.

Zusammenstellung des Analysenganges (für fast alle Fälle anwendbar, bei Weich- und Hartkautschukwaren).

<table>
<tr><td colspan="5">1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 865)</td><td>4. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial</td></tr>
<tr><td rowspan="3">A. Extrakt:
Gesamte Menge des freien Schwefels
Harzsubstanz des Kautschuks
Zersetzte Kautschuksubstanz
Partiell geschwefelte Faktis-Anteile
Fremde Harze
Harzöle
Mineralöle
Feste Kohlenwasserstoffe
Flüssige Kohlenwasserstoffe
Freie fette Öle
Wachs
Lanolin
Lösliche Anteile von Teeren, Pechen u. Asphalten
Organische Farben
Wasser aus der Probe (indirekte Bestimmung)</td><td colspan="4">B. Rückstand wird in 2 Gruppen weiter bearbeitet:</td><td rowspan="3">Wasser
Asche (wird zur qualitativen Untersuchung verwendet)
Ges. Schwefel
Ges. Chlor
Goldschwefel
Zinnober
Sulfid-Schwefel
Direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz (Axelrod)</td></tr>
<tr><td colspan="2">2. Behandeln mit alkohol. Kali (S. 865)</td><td colspan="2">3. Behandeln mit Xylol im Autoklaven (Seite 862)</td></tr>
<tr><td>C. Extrakt:
Weißer Faktis } daran gebundenes Chlor
Brauner Faktis } und Schwefel
Oxydierte fette Öle
Chlor, welches an Kautschuk gebunden war
Teil des Zinkoxydes u. Goldschwefels
Verseifbare, nicht in Aceton lösliche fremde Harze</td><td>D. Rückstand:
Kautschuksubstanz, daran gebunden Schwefel
Mineralbestandteile, soweit nicht mit alkohol. Kali zersetzbar u. löslich (zur Nitronitbestimmung nach Alexander)</td><td>E. Lösung:
Kautschuksubstanz mit daran gebundenem Schwefel
Faktis
Fremde Harze</td><td>F. Rückstand:
Füllstoffe
Ruß, Graphit, Mehl, Cellulose usw.
Alle Mineralfüllmittel
Carbonate } un-
Sulfide } zersetzt.
Eiweißsubstanz aus Kautschuk (meist teilweise zersetzt)
(Zinnober enthaltende Mischungen dürfen nur im zugeschmolzenen Glase mit Xylol behandelt werden wegen der Flüchtigkeit der Quecksilberverbindung — Schädigung des Autoklaven —)</td></tr>
</table>

Tab. II.

Zusammenfassung des Analysenganges nach den Angaben von Henriques.

<table>
<tr><th colspan="3">1. Ausgangsmaterial wird mit alkoholischem Alkali behandelt (Seite 866)</th><th colspan="2">3. Ausgangsmaterial mit Nitrobenzol kochen</th><th>4. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial</th></tr>
<tr><td rowspan="2">A. Extrakt:
Weißer Faktis, daran gebunden Schwefel und Chlor
Brauner Faktis, daran gebunden Schwefel und Chlor
Oxydiertes fettes Öl
Wachs
Freie fette Öle
Freier Schwefel (zum größten Teil)
Kautschukharz (ein Teil des vorhandenen)
Kolophonium
Harzöl (soweit verseifbar)
Chlor aus Kautschuk (Hauptteil)
(Etwas von den löslich gemachten Mineralbestandteilen)</td><td colspan="2">B. Rückstand:
2. Extraktion mit Aceton (S. 865)</td><td rowspan="2">E. Lösung:
Kautschuk, daran gebundenSchwefel u. Chlor
Pech
Asphalt
Harze
Mineralöl
Fettes Öl
Faktis usw., lösliche organische Füllstoffe</td><td rowspan="2">F. Rückstand:
Ruß, Graphit
Koke a. Pech
Cellulose
Stärke usw.
Mineralische Bestandteile
Im Rückstand wird bestimmt:
Kohlensäure
Als Sulfid gebundener Schwefel
Die organ. Bestandteile usw.</td><td rowspan="2">Wasser
Asche und darin qualitat. Untersuchung der mineralischen Beimengungen
Ges. Schwefel mit gleichzeitiger quantitat. Bestimmung der meisten anorganischen Bestandteile
Gesamt-Chlor
Goldschwefel u. Zinnober
Kohlensäure
Direkte Bestimmung derKautschuksubstanz (Axelrod)
Sulfidschwefel</td></tr>
<tr><td>C. Extrakt:
Kautschukharz ‚Rest'
Fremde Harze
Harzöl
Freier Schwefel
Mineralöle
Paraffin-Kohlenwasserstoffe usw. (aus Faktis- und aus Kautschukmischung)
Organ. Farbstoffe</td><td>D. Rückstand:
Kautschuksubstanz, daran gebunden Schwefel u. Chlor
Mineralbestandteile
Bisher nicht gen. Füllstoffe
Ges. Rückstand zur Bestimmung von:
Asche
Schwefel in derselben
Schwefel im ges. Rückstand
Kautschuk als Nitrosit</td></tr>
</table>

Tab. III.

Analysengang von C. O. Weber. (Nach The Chemistry of India Rubber S. 256; vervollständigt.)

1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 865)			3. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial
A. Extrakt:	*B. Rückstand:* 2. Behandeln mit alkohol. Alkali (S. 866)		Wasser Asche mit qualitativer Untersuchung derselben Gesamt-Schwefel mit quantitativer Bestimmung der mineralischen Bestandteile Goldschwefel und Zinnober Kohlensäure. Direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz nach Axelrod.
Ges. Menge des freien Schwefels Harzsubstanz aus Kautschuk Fremde Harze Harzöl Mineralöl Feste Kohlenwasserstoffe Flüssige Kohlenwasserstoffe Freie fette Öle Partiell geschwefelte Faktis-Anteile Wachs Lösliche Anteile von Teeren, Pechen und Asphalten Lanolin usw. Organische Farbstoffe	*C. Extrakt:* Weißer Faktis, Brauner Faktis } daran gebunden Chlor und Schwefel Oxydierte fette Öle Chlor, welches an Kautschuk gebunden war	*D. Rückstand:* Kautschuksubstanz, daran gebunden Schwefel und ein Teil des Chlors Mineralbestandteile, bisher nicht gen. Füllstoffe Im Rückstand wird bestimmt: Der ges. Schwefel Die Asche Schwefel in der Asche	

Tab. IV.

Analysengang für Gummischuhe und sehr kompliziert zusammengesetzte Gegenstände.
(Nach Weber, The Chem. of I. R. S. 255; vervollständigt.)

<table>
<tr><td colspan="6">1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 865)</td><td>6. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial</td></tr>
<tr><td rowspan="6">A. Lösung:
Freier Schwefel
Harzsubstanz aus dem Kautschuk
Zugesetzte Harze
Harzöl
Mineralöl
Feste Kohlenwasserstoffe
Flüssige Kohlenwasserstoffe
Wachs
Freie fette Öle
Teer-, Pech- und Asphaltbestandteile
Organische Farbstoffe
Lanolin
Part. geschwefelte Faktis-Anteile</td><td colspan="5">B. Rückstand:
2. Extraktion mit Pyridin[1])</td><td rowspan="6">Wasser
Asche mit qualitativer Untersuchung derselben
Gesamtschwefel mit puantitativer Bestimmung der mineralischen Bestandteile
Goldschwefel
Zinnober
Kohlensäure
Sulfidschwefel-Bestimmung</td></tr>
<tr><td rowspan="5">C. Extrakt:
Asphalt
Teer } Bestandteile
Pech }
Schwefel in den gen. Substanzen</td><td colspan="4">D. Rückstand:
3. Beh. m. alkohol. Alkali</td></tr>
<tr><td rowspan="4">E. Extrakt:
Weißer Faktis
Brauner Faktis, darangebunden Schwefel und Chlor
Oxydierte fette Öle</td><td colspan="3">F. Rückstand:
4. Auskochen m. Nitrobenzol</td></tr>
<tr><td rowspan="3">G. Extrakt:
Kautschuk
Schwefel im Kautschuk
(Chlor im Kautschuk)</td><td colspan="2">H. Rückstand:
5. Auskochen mit Wasser</td></tr>
<tr><td>J. Extrakt:
Stärke
Mehl
Dextrin</td><td>K. Rückstand:
Ruß
Koke a. Pech usw.
Faserstoffe
Mineralbestandteile
Mineralbestandteile zur Bestimmung von:
Schwefel
Kohlensäure
Einzelbestandteilen</td></tr>
</table>

[1]) Nach der Extraktion mit Pyridin würde die Autoklavenbehandlung mit Xylol bei dem einen Teil einzuschalten sein, während der andere nach 3 weiter mit alkoholischem Kali behandelt wird.

Tab. V.[1])

Analysengang für Hartgummi nach Weber (The Chemistry of India Rubber S. 258).

<table>
<tr><td colspan="5">1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert</td><td>5. Im Ausgangsmaterial wird direkt bestimmt</td></tr>
<tr><td rowspan="4">A. Extrakt:
Freier Schwefel
Kautschukharz
Zugesetzte Harze
Pech-Anteile
usw. siehe Tab. I</td><td colspan="4">B. Rückstand:
2. wird mit Epichlorhydrin behandelt</td><td rowspan="4">Wasser
Asche mit qualitativer Untersuchung
Gesamtschwefel mit quantitativer Bestimmung der nicht flüchtigen Mineralien
Zinnober u. Goldschwefel
Kohlensäure
Sulfidschwefel</td></tr>
<tr><td rowspan="3">C. Extrakt:
Sämtliche in Aceton nicht gelösten Harze
An dieselben eventuell gebundener Schwefel
Pech-Anteile</td><td colspan="3">D. Rückstand:
3. wird mit Pyridin extrahiert</td></tr>
<tr><td rowspan="2">E. Extrakt:
Pech (soweit in A. und C. nicht gelöst)
Asphalt
Schwefel im Pech und Asphalt</td><td colspan="2">F. Rückstand:
4. wird mit alkohol. Alkali behandelt</td></tr>
<tr><td>G. Extrakt:
Brauner Faktis</td><td>H. Rückstand:
Kautschuksubstanz
An Kautschuk gebundener Schwefel
Mineralbestandteile
Im Rückstand wird bestimmt
Der ges. Schwefel
Die Asche
Der Schwefel in der Asche</td></tr>
</table>

[1]) Wird nur der Vollständigkeit wegen angeführt

Gruppe 1. Das vorschriftsmäßig zerkleinerte (siehe S. 856) Muster wird in der beschriebenen Weise im Zuntz-Apparat mit Aceton extrahiert. Der abdestillierte und zur Gewichtskonstanz getrocknete Extrakt wird gewogen. Er enthält die vorhandenen Substanzen der Kolonne A. Der Rückstand B wird zur Behandlung 2 und 3 weiterbenutzt.

Die nur in besonderen Fällen auszuführende Trennung der Bestandteile aus Kolonne A, welche gemeinhin bei Angabe der Resultate als Acetonextrakt bezeichnet werden, ist eine sehr komplizierte. Sie kann in technisch einigermaßen befriedigender Weise gelöst werden.

Zerlegung der in Kolonne A zusammen bestimmten Substanzen in die einzelnen Bestandteile:

1. Es wird nach der bekannten Methode von Spitz und Hönig (S. 631) alles Verseifbare mitsamt dem größten Teil des freien Schwefels, der sich bei dem Verseifen an Alkali bindet, von den unverseifbaren Anteilen getrennt. Man erhält dann in der Petrolätherlösung die Mineralöle, zersetzten Kautschuk, die unverseifbaren Anteile der Harze und Harzöle usw., während andere Substanzen sich unlöslich ausscheiden. Die Petrolätherlösung wird zunächst durch Abdestillieren der Hautpmenge des Lösungsmittels eingeengt, der Rest in einem flachen Porzellanschälchen verdunstet und der Rückstand gewogen. Dieser wird dann mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis die Reaktion vorüber ist. Dann wird, genau wie bei der Bestimmung von Ceresin im Erdwachs, mit geringen Mengen Ätzkalk und Entfärbungspulver gemischt und die pulverige Masse mit Petroläther extrahiert. Der Extrakt, welcher zur Wägung gebracht wird, enthält nur noch die paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Bei diesem Verfahren treten die bekannten Verluste auf. Meist gelingt es nach den äußeren Eigenschaften annähernd zu sagen, welcher Art die zugesetzte Substanz war, da nur Mineralöle, Vaselin, Paraffin und Ceresin in Betracht zu ziehen sind neben den paraffinösen Anteilen aus Petrolpechen, Asphalt usw. Die Differenz zwischen dem Gesamtgewicht der nach Spitz und Hönig in den Petroläther gegangenen Substanzen und den gefundenen Paraffinkohlenwasserstoffen bringt die Menge der unverseiften Anteile der zugesetzten und der Kautschukharze sowie die sulfurierbaren Teer- usw. Anteile zum Ausdruck. In den verseiften Anteilen wird, nach dem Abscheiden der Säuren aus der Seifenlauge, auf Kolophonium geprüft. Zu diesem Zweck werden die Säuren mit 65—70 prozentigem Alkohol ausgeschüttelt und im Abdampfrückstand des Alkohols durch die Storchsche Farbenreaktion auf Harz geprüft (vgl. S. 634).

2. Ein anderer von den Verfassern früher vorgeschlagener Weg zur Trennung dieser Gruppe beruhte auf der lösenden Wirkung einer konzentrierten Chloralhydratlösung auf einige Substanzen dieser Kolonne nach Arbeiten von Schaer und Mauch. Er hat sich nicht in der erwarteten Weise bewährt und ist verlassen. (Vgl. Axelrod, Gummi-Ztg. 23, S. 845 und Frank-Marckwald, ebenda 23, S. 979.)

3. Eine weitere Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Substanzen dieser Gruppe in Alkohol. (Näheres vgl. weiter unten bei der Untersuchnug der Kabelisolationen S. 883.)

Der Rückstand B von Gruppe 1 wird nun in 2 Gruppen, nämlich 2 und 3, weiter bearbeitet, nachdem er getrocknet und gewogen wurde.

Gruppe 2. Ein Teil des Rückstandes B wird zur quantitativen Bestimmung der verseifbaren geschwefelten Öle benutzt. Die nähere Ausführung ist oben S. 866 beschrieben. In Lösung geht der Extrakt C, das ist der in Aceton nicht gelöste Teil des Faktis. Zu seiner näheren Charakterisierung kann aus der wässrigen Seifenlösung die geschwefelte Fettsäure durch Säurezusatz abgeschieden und zur Wägung gebracht werden. Liegt reiner Faktis vor, so löst sich die Säure in 90 proz. Alkohol bei Zimmertemperatur ohne Rückstand auf. Diese abgeschiedene Fettsäure enthält noch den gesamten an das Öl gebundenen Schwefel und kann daher zur Bestimmung desselben (nach der auf Seite 858 beschriebenen Weise) dienen. Außerdem ist in dieser Gruppe das Chlor, welches bei den kalt vulkanisierten Waren an Kautschuk gebunden ist und durch alkoholisches Kali abgespalten wird, zum größten Teil enthalten.

Der Rückstand D. Der nach dem Entfernen der geschwefelten Öle verbliebene Rückstand enthält im allgemeinen nur die in der Kolonne D genannten Substanzen, die Kautschuksubstanz, den an dieselbe gebundenen Schwefel und den Rest des gebundenen Chlors, sowie ferner die Mineralbestandteile, soweit sie nicht durch die Vorbehandlung mit Alkali zersetzt und gelöst wurden. An dieser Stelle würde die direkte Kautschukbestimmung nach Alexander (S. 838) gegebenen Falles einzuschalten sein, weil erfahrungsgemäß die in Aceton löslichen Anteile und die darin unlöslichen Bestandteile des Faktis vor der Nitrositbildung entfernt werden müssen. Besonders Faktisgehalt führt zu nennenswerten Unstimmigkeiten in den Bestimmungsergebnissen. (Eigene Beobachtungen.)

Gruppe 3. Ein anderer Teil des Rückstandes B wird mit Xylol aufgeschlossen oder in Petroleum gelöst. Die Xylolbehandlung der extrahierten und getrockneten Probe ist oben S. 862 genau angegeben, und es ist hier zu den dort gemachten Angaben nichts hinzuzufügen, zumal die Tabelle auch über diese Gruppe vollkommen Klarheit gibt.

Gruppe 4. Die direkten Bestimmungen der Gruppe 4 sind aus den vorher gemachten Einzeldarstellungen ohne weiteres klar.

Zu Tabelle II und den folgenden ist Neues nicht zu sagen. Für dieselben und besonders für II und III ist die bei der Interpretation der Analysenwerte angegebene Berechnungsart wichtig und erforderlich.

Interpretation der Analysenwerte.

Die gefundenen Werte geben nur in wenigen Fällen endgültige Prozentzahlen für den Gehalt der einzelnen Bestandteile in den Mischungen an. Der Grund hierfür ist der, daß die angewendeten Reagenzien die Kautschukmischung in Gruppen und nicht genau in einzelne Substanzen

zerlegen, und daß es wirklich einfach zusammengesetzte Mischungen kaum gibt. Man muß also entweder nach Webers Vorschlag sich mit der Angabe der Gruppenergebnisse in einfachen Fällen begnügen oder zur direkten Bestimmung die komplizierte Zerlegung der Gruppen vornehmen. Beim Arbeiten nach Tab. I gestaltet sich die Ausmittelung der Zusammensetzung am einfachsten. Wenn man dem Arbeitsgange von Henriques (Tab. II) folgt bzw. die modifizierte Form der Tabelle III anwendet, so gelingt es häufig, durch Rechnung nach einer bestimmten Formel, aus den gefundenen Werten den Kautschuk zu ermitteln. Als Faktis würde nach Henriques Arbeits- und Berechnungsweise allerdings immer der ges. verseifbare Anteil zur Angabe kommen.

1. Die Berechnung nach Henriques für Kautschuk und Faktis (Tab. II).

Für diese Berechnung müssen bekannt sein:

α) der Prozentgehalt an Gesamtschwefel,
β) der Prozentgehalt an Gesamtasche,
γ) der Prozentgehalt der in Natronlauge unlöslichen Substanz,
δ) der Schwefelgehalt derselben, abzüglich des in der Asche dieses Anteiles ε Enthaltenen (in Prozenten der ursprünglichen Substanz berechnet),
ε) die Asche derselben (in Prozenten der ursprünglichen Substanz berechnet).
ε s) ist der Schwefel in ε (vgl. Esch Chem.-Ztg. 28, 661; 1904).

Aus diesen Zahlen findet man dann den Prozentgehalt x an Kautschuk (+ anderer unlöslicher, organischer Substanz) und den Prozentgehalt y an gelöster Fettsäure aus Faktis und aus fetten Ölen durch die Gleichungen:

$$\frac{2{,}5\,x^{1)}}{100} + y = 100 - \gamma + (\varepsilon - \beta) - (\alpha - \delta) \quad \text{und} \quad x + y = 100 - (\alpha + \beta)$$

die sich auflösen lassen zu

$$x = \frac{100}{97{,}5}(\gamma - \delta - \varepsilon - \varepsilon\,s)$$

$$y = 100 - (\alpha + \beta + x).$$

Von dem gefundenen Gehalt x an Kautschuk sind noch die in Aceton löslichen Anteile und die sonst aufgefundenen, unlöslichen organischen Füllstoffe (Cellulose usw.) abzuziehen. Der Rückstand ist dann die eigentliche Kautschuksubstanz, aber nicht die wirklich angewendete Kautschukmenge. Enthält der Acetonextrakt nur Kautschukharz und Schwefel, so kann das Harz aus der Differenz bestimmt und der berechneten Kautschuksubstanz zugezählt werden. Der so erhaltene Wert würde ein annäherndes Maß für die Menge des wirklich verwendeten technischen Kautschuks bilden.

---

[1]) 2,5 Proz. ist der Faktor für gelösten Kautschuk.

2. Die Berechnung der Werte nach Tabelle I und III bis V ohne die Formel von Henriques.

Nach Tabelle I ergibt sich fast alles direkt, nur sind natürlich die Interpretationen der Werte für die Kolonne A und für die Kolonnen C und D der Gruppe 2 kompliziert; sie ergeben sich aber zum Teil aus der Erfahrung, z. T. durch weitere direkte Ermittelungen. Es ist nicht möglich, darüber allgemein bindende Grundlagen zu geben.

Bei der Gruppe 3 ergibt sich jeder Wert aus der direkten Bestimmung bis auf die Sulfide und Carbonate, welche nur rechnerisch ermittelt werden können. Die Menge der Kautschuksubstanz ergibt sich mit relativ großer Sicherheit aus der Differenzmethode nach Gruppe 3.

Schließlich sind die direkten Bestimmungen zu Gruppe 4 gleichfalls von Wichtigkeit. Hinzugefügt werden mag noch, daß die Bestimmungen des Gehaltes an Pech- und Asphalt-Kohlenwasserstoffen als direkte, absolute Werte bisher nicht möglich sind. Alles Weitere für Tabelle I, III, IV und V ergeben die Gruppen der Tabellen. Für Tabelle III kann auch auf die Formel von Henriques zurückgegriffen werden.

Die auf die beschriebene Weise rechnerisch oder direkt ermittelten Werte lassen folgende Analysenangaben zu:

1. Bei 100° flüchtige Substanz		— Proz.
2. In Aceton lösliche Substanz		— Proz.
davon sind: Schwefel . . .	— Proz.	
Unverseifbare Substanz . .	— Proz.	
Verseifbare Substanz . . .	— Proz.	
3. Verseifbare Substanz (aus Faktis)		— Proz.
darin: Schwefel	— Proz.	
Chlor	— Proz.	
4. Mineralbestandteile		— Proz.
davon sind: Aufzählung der einzelnen direkt bestimmten und berechneten Werte . .	— Proz.	
5. Organische Fremdkörper (als Ruß usw.)		— Proz.
6. An Kautschuk gebundener Schwefel		— Proz.
7. Kautschuksubstanz (aus der Differenz oder direkt ermittelt)		— Proz.

Anhang I.

Vorschriften für die Kontrolle und Untersuchung des Isolationsmaterials für elektrische Leitungen.

Nach Elektrotechn. Zeitschr. 30. 1205; 1909.

Für die Untersuchung der Gummimischungen von Leitungsdrähten (Normalleitungsdraht) sind vom Königl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde die folgenden Bestimmungen durch Übereinkunft mit den

vereinigten Fabriken isolierter Leitungen getroffen. Die einzelnen Bestimmungen sind zum größten Teil bereits vorher angeführt. Sie sind in den nachfolgenden Angaben ohne Literaturnachweis angegeben, da derselbe auch in der Originalmitteilung (Elektr. Zeitschr.) fehlt.

Umfang der Untersuchung.

Die Zusammensetzung der Gummimischung für Normal-Leitungsdrähte ist wie folgt festgesetzt:

33,3 Proz. Kautschuk, welcher nicht mehr als 4 Proz. Harz enthalten soll[1]),

66,7 Proz. Zusatzstoffe einschließlich Schwefel.

Von organischen Füllstoffen ist nur der Zusatz von Ceresin (Paraffinkohlenwasserstoffen) bis zu einer Höchstmenge von 3 Proz. gestattet. Das spezifische Gewicht des Adergummis soll mindestens 1,5 betragen.

Die obigen Vorschriften erstrecken sich auf das von der Umhüllung befreite Kautschukmaterial, gleichgültig, ob dieses durch die Imprägnierstoffe der Umhüllung in seiner chemischen Zusammensetzung verändert ist oder nicht.

Die Untersuchung erstreckt sich auf:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.
2. Qualitative Prüfung auf Mineralöle, Asphalte und ähnliche Stoffe.
3. Bestimmung der in Aceton löslichen Anteile. Hierin werden besonders bestimmt:
   a) Ceresin (Paraffinkohlenwasserstoffe) und der darin enthaltene Schwefel.
   b) der gesamte im Acetonauszug enthaltene Schwefel.
4. Bestimmung der Füllstoffe.
5. Bestimmung der in $^1/_2$ N. alkoholischer Natronlauge löslichen Bestandteile.

Die Untersuchung ist abzubrechen, sobald das Material bei einer der vorgenannten chemischen Prüfungen sich nicht als bedingungsgemäß erweist. Liegt das spezifische Gewicht unterhalb des festgesetzten Grenzwertes, so ist trotzdem die chemische Untersuchung in Angriff zu nehmen.

Verfahren zur Untersuchung des für isolierte Leitungen verwendeten Kautschukmaterials.

Probenahme und Probevorbereitung.

Zu einer Untersuchung sind mindestens 30 g Kautschukmaterial erforderlich. Dieses Material ist von fertigen Drähten zu entnehmen. Es ist daher so viel Leitungsdraht einzusenden, daß 30 g Kautschukmischung für die Analyse entnommen werden können.

---

[1]) Diese Forderung ist auf 6 % durch späteren Beschluß herabgesetzt. — (Auch diese Forderung ist bei den heutigen Bestimmungsmethoden des Harzes aus dem in Aceton löslichen Anteil nicht berechtigt, da ein kleiner Betriebsfehler, der unvermeidbar ist, leicht auch im besten Kautschuk den löslichen Anteil durch löslich gewordene Kautschuksubstanz erhöhen kann. Fr. M.)

Das Material wird durch Zerschneiden mit einer Schere in Würfel von 0,5 bis 1 mm Kantenlänge zerkleinert.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Der Ausdruck „spezifisches Gewicht" wird hier im Sinne von „Raumgewicht" („Volumengewicht") benutzt.

Das zu untersuchende Material muß in einer Chlorzinklösung vom spezifischen Gewicht 1,49 bei 15° C untersinken.

2. Qualitative Prüfung auf Mineralöle, Asphalte und ähnliche Stoffe.

Beim Aufquellen der Probe mit Lösungsmitteln wie Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin, Nitrobenzol darf die entstehende Lösung weder Fluoreszenz noch dunkle Färbung zeigen.

3. Bestimmung der in Aceton löslichen Anteile.

Zweimal je 5 g der Probe werden im Soxhlet-Apparat, vor Licht geschützt, mit frisch destilliertem Aceton 10 Stunden auf dem Wasserbade ausgezogen. Das Aceton wird dann aus dem Kölbchen abdestilliert. Die in dem Kölbchen verbleibenden Rückstände werden, jeder für sich, bei 100° C im Dampftrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen. Einer der beiden Extraktionsrückstände wird mit 50 ccm absolutem Alkohol in der Wärme aufgenommen, filtriert und mit 25 ccm kochendem absoluten Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat bleibt in einer Kältemischung bei — 4 bis — 5° C eine Stunde stehen. Sodann filtriert man ab und wäscht mit etwa 100 ccm auf gleiche Temperatur abgekühltem Alkohol von 90 Volumproz. nach. Auf dem Filter verbleibt ein Teil des in Acetonlösung gegangenen Schwefels. Das Filtrat wird durch nochmaliges Abkühlen auf die Gegenwart von Paraffinkohlenwasserstoffen geprüft.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird durch Übergießen zunächst mit Alkohol, dann mit warmem Schwefelkohlenstoff in den ursprünglich benutzten Kolben wieder heruntergelöst, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand nach Trocknen bei 100° C gewogen. Er wird als Paraffinkohlenwasserstoffe + Schwefel angesprochen.

Zur Bestimmung der in den Paraffinkohlenwasserstoffen enthaltenen Schwefelmenge wird das Gemisch von Paraffin und Schwefel in dem Kölbchen mit etwa 20 ccm starker Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,48) ½ Stunde zum schwachen Sieden erhitzt. Man verdünnt mit 100 ccm Wasser und filtriert nach dem Erkalten. Alsdann wird das Filtrat, unter Zusatz einiger Körnchen Chlornatrium auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Nach Verdünnen auf 50 bis 100 ccm wird mit Chlorbaryum in bekannter Weise gefällt.

Der andere Extraktionsrückstand wird zur Bestimmung des gesamten in Acetonlösung gegangenen Schwefels nach dem gleichen Verfahren, wie oben angegeben, benutzt.

Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich der Gehalt des Materials an anderen in Aceton löslichen Stoffen, die als Kautschukharz angesprochen werden, berechnen.

4. Bestimmung der Füllstoffe.

Zur Ausführung der Bestimmung wird die 1 g der ursprünglichen Probe entsprechende Menge des mit Aceton erschöpfend ausgezogenen und bei 50 bis 60° C getrockneten Materials in einem mit Luftkühler versehenen, gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 100 ccm Inhalt mit 25 ccm Petroleum (Fraktion 230 bis 260° C) übergossen und im Paraffinbade so lange zum Sieden erhitzt, bis die Kautschuksubstanz gelöst ist[1]). Der Kolben wird nach dem Abkühlen mit Benzol fast gefüllt und 24 Stunden lang zum Absetzen des Niederschlages hingestellt. Die überstehende Flüssigkeit wird alsdann auf einem mit doppelten Filtrierscheibchen [2]) versehenen gewogenen Gooch-Tiegel abdekantiert und abgesaugt; die ablaufende Flüssigkeit wird so oft zurückgegossen, bis sie vollkommen klar durchläuft. Der Inhalt des Kölbchens und der Rückstand auf dem Gooch-Tiegel werden wiederholt mit heißem Benzol ausgewaschen, bis das Filtrat wasserhell abläuft; man wäscht dann noch mehrmals mit Petroleumäther, Alkohol und Äther und trocknet bei 105° C Gooch-Tiegel und Kölbchen.

Wenn die Zentrifuge zur Verfügung steht, ist an Stelle der Filtration mehrmaliges Dekantieren im Kölbchen unter Zuhilfenahme der Zentrifuge vorzuziehen, da dieses Verfahren schneller zum Ziele führt. Das Kölbchen wird dann, nach Austreiben des Restes der Waschflüssigkeit, durch Trocknen bei 105° C bis zum konstanten Gewicht gewogen. Bei der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise werden außer den mineralischen Zusätzen auch organische, in Petroleum unlösliche Füllstoffe wie Ruß, Cellulose usw. mitbestimmt.

Die Summe der so gefundenen Füllstoffe, des in Acetonlösung gegangenen Schwefels und der Paraffinkohlenwasserstoffe soll höchstens 65,7 Proz. ergeben. Der Rest dieser Zahl von 100 wird als vulkanisierter Kautschuk angesprochen.

Zur Berechnung des Reinkautschukgehaltes der Mischung soll nach Übereinkunft 1 Proz. als Durchschnittswert für gebundenen Schwefel (auf die Mischung bezogen) in Abzug gebracht werden [3]).

5. Bestimmung der in ½ N. alkoholischer Natronlauge löslichen Bestandteile.

Die mit Aceton behandelte Probe wird im Trockenschrank bei niedriger Temperatur (50—60° C) getrocknet, aus der Soxhlet-Hülle in einen

[1]) Falls mit Petroleum keine vollständige Lösung erzielt wird, können andere Lösungsmittel wie Kampferöl und Paraffinöl benutzt werden.

[2]) Das Anlegen der Filtrierscheibchen erfolgt in der Weise, daß die Filterchen feucht angedrückt und dann durch Waschen mit Alkohol und darauf Äther wieder getrocknet werden.

[3]) Von der unmittelbaren Bestimmung des gebundenen Schwefels wird vorläufig um die sonst erforderliche unverhältnismäßige Erhöhung der Untersuchungskosten zu vermeiden, Abstand genommen.

kleinen Erlenmeyer-Kolben (100 ccm) gegeben, mit 50 ccm einer halbnormalen alkoholischen Natronlauge übergossen und 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man filtriert durch ein Filter in ein Becherglas ab, wäscht zuerst mit 100 ccm heißem, absolutem Alkohol und dann mit 50 ccm heißem Wasser nach, dampft bis auf etwa 15 ccm ein, spült in einen Schütteltrichter, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt mit wasserhaltigem Äther aus, verdampft vorsichtig (möglichst ohne Sieden) die Äther, Alkohol und Wasser enthaltende Lösung in mit Siedesteinchen beschickten gewogenen Bechergläschen, trocknet bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

Mit Rücksicht darauf, daß auch reine Kautschuke gewisse Mengen in alkoholischer Natronlauge löslicher Stoffe enthalten können, ist als Höchstmenge dieser Stoffe der Gehalt von 0,5 Proz. (auf die Mischung berechnet) in Normalleitungsdrähten gestattet.

Anhang II.

Allgemeines zur Analyse.

Der Vulkanisationskoeffizient ist eine Zahl, die vielfach, besonders bei dem Vergleich von Kautschukwaren, angegeben wird. Diese Zahl bezeichnet nach Übereinkunft diejenige Menge Schwefel in Gewichtsteilen, welche an 100 Gewichtsteile Kautschuksubstanz chemisch gebunden ist. Sie wird am besten mit einem Ausrufungszeichen versehen und außerhalb der eigentlichen Analyse aufgeführt.

Analyse von Kautschukstoffen. Die Untersuchung von Kautschukstoffen, d. h. von mit Kautschukmischungen überzogenen Geweben, bietet von derjenigen kompakter Kautschukgegenstände wenig Unterschiede. Einzig die Bestimmung des Gehalts an Grundgewebe verdient besprochen zu werden. Diese wird nach Thal (Pharm. Zeitschr. für Rußland 1897; Gummi-Ztg. 13, 67 ff.; 1898) ebenfalls auf Grund des von Weber empfohlenen Verfahrens (S. 867), wie folgt ausgeführt:

5 g des Kautschukstoffes werden mit 150—200 ccm Nitrobenzol 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das Gewebe wird alsdann aus dem Kolben genommen und zweimal mit je 50 ccm 95 proz. Alkohol ausgewaschen, darauf mit warmer, verdünnter Salzsäure behandelt, endlich mit Wasser ausgewaschen, bei 100—105° getrocknet und gewogen.

Nach unseren Versuchen ist es einfacher und sicherer, bei derartigen Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Gewebe und aufgetragener Kautschukmasse die folgende Änderung des Thalschen Verfahrens anzuwenden.

Man wägt ein Stoffstück von 50 qcm Fläche und kocht es anstatt mit Nitrobenzol mit Cumol aus. Hierbei wird, falls Appretur auf dem Stoff ist, diese noch nicht zersetzt, und der Stoff wird noch nicht carboni-

siert, es gelingt aber doch, eine gute und gut entfernbare Lösung der Kautschukschicht zu erhalten. Das Stoffstück wird dann mit Cumol mechanisch abgewaschen, mit Alkohol ausgespült und getrocknet. Dann wird das Verhältnis auf Fläche und Gewicht berechnet. Die Appretur kann dann am Stoff mit untersucht werden.

Analyse von Kautschuklösungen und Pasten. Für die Radreifen-, die Stoffindustrie und ganz besonders für die Lederstiefelfabrikation usw. finden sich kautschukhaltige Lösungen und Pasten verschiedenster Zusammensetzung im Handel. Ihre Analyse bietet, soweit die festen Grundsubstanzen in Frage kommen, keine besonderen Schwierigkeiten. Um die Menge des in ihnen enthaltenen Lösungsmittels zu bestimmen, genügt es, da es sich naturgemäß um flüchtige Substanzen handelt, gewogene Mengen bis zum Verschwinden jeden Geruchs im Trockenschrank zu erwärmen und aus der Gewichtsdifferenz die Menge des Lösungsmittels zu bestimmen. Will man das letztere aber als solches identifizieren — es handelt sich wohl ausnahmslos um Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleum oder Benzolkohlenwasserstoffe — so knetet man nach Thal (Chem.-Ztg. 22, 737; 1898) eine gewogene Menge in einer Schale vorsichtig mehrere Male mit 95 proz. Alkohol aus und fällt aus den in einen Meßzylinder abgegossenen alkoholischen Lösungen die Lösungsmittel mit Kochsalzlösung aus. Bald scheiden sich die oben genannten Körper klar an der Oberfläche ab und können ihrem Volumen nach gemessen werden. Bestimmt man zugleich das spezifische Gewicht, so erfährt man auch die vorhandene Gewichtsmenge. Die Erkennung der Natur der Lösungsmittel gelingt bei den in Frage kommenden Substanzen meist leicht durch Bestimmung der Siedepunkte und der anderen charakteristischen Eigenschaften. Über die Unterscheidung von Petroleum- und Benzolkohlenwasserstoffen s. oben Abschn. B. Einfacher ist es, aus den Lösungen die Solventien durch Wasserdampf auszublasen; man erhält dann Destillate, die sich ohne Emulgierung absetzen und leicht der Art und Menge nach bestimmt werden können. In den Lösungen ist besonders auf zugesetzte Harze, Guttapercha und Balata zu fahnden.

Das spezifische Gewicht von Kautschuk und Kautschukwaren. Diese am häufigsten ausgeführte Bestimmung bedarf in ihrer Ausführung kaum der näheren Besprechung. Betont muß nur werden, daß die Kautschukwaren, selbst in fein verteiltem Zustand, Luft einzuschließen pflegen, die ihnen vor der Wägung im Pyknometer durch längeres Kochen mit Wasser entzogen werden muß. Auch unbeschwerte Kautschukwaren und Rohkautschuke, die leichter als Wasser sind, lassen sich am sichersten im Pyknometer mit Wasser bestimmen. Die Substanz schwimmt dann zwar oben auf, doch können die Stückchen so groß genommen werden, daß sie nicht in die Kapillare des Apparates gelangen können. Die Wägung kompakter Stücke mit der Mohrschen Senkwage gibt wegen der großen Lufteinschlüsse nur annähernde Werte.

Eine der einfachsten Methoden der spez. Gewichtsbestimmung ist das bekannte Schwimmverfahren. Zu seiner Ausführung wird

das Kautschukmuster in Wasser gebracht, ausgekocht, und es werden dann, je nachdem ob es schwerer oder leichter als Wasser ist, indifferente Salze oder Alkohol hinzugefügt, bis die Lösung das gleiche spezifische Gewicht wie die Probe hat; man verwendet am besten eine gesättigte Chlorzinklösung zum Einstellen des spez. Gewichtes. Es wird dann das spezifische Gewicht der resultierenden Lösung bestimmt.

Auf gleicher Grundlage beruht der sehr einfache Apparat [1]) für die spezifische Gewichtsbestimmung von Minikes (Gummi-Ztg. 12, 97; 1898). Er besteht aus einem graduierten Reagenzglase, das links im unteren Drittel die Marke 2,00 und darüber die Marken 1,95—1,45, rechts im oberen Drittel 1,50 und absteigend die Marken bis 1,00 trägt. Für schwerere Kautschukgegenstände füllt man bis zum untersten Strich (2,0) mit einer Chlorzinklösung vom spezifischen Gewicht 2,00, bringt ein Stückchen der zu untersuchenden Probe hinein und setzt nun unter fortwährendem Schütteln so lange Wasser zu, bis das Kautschukteilchen in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Es entspricht dann sein spezifisches Gewicht dem links angegebenen Teilungsstrich. Bei spezifisch leichten Proben füllt man umgekehrt mit Wasser bis zum Teilstrich rechts 1,00 und fügt nun Chlorzinklösung (spez. Gew. 2,00) hinzu, bis wieder die Schwebelage erfolgt. Das spezifische Gewicht der Probe liest man jetzt rechts ab.

Mikroskopische Prüfung von Kautschuk und Kautschukwaren. Eine Prüfungsmethode, die in neuerer Zeit durch eine Reihe von Versuchen gleichfalls guten Wert erlangt hat, ist diejenige der Beobachtung des mikroskopischen Bildes. Es war bisher dieses Versuchsfeld dadurch dem allgemeineren Gebrauch erschwert, weil stets ein Mikrotom vorhanden sein mußte und eventuell Gefriervorrichtungen und dergleichen mehr. Durch Vorschlag der Verfasser, hierfür das Mikroskop mit Beleuchtung des Objektes von oben einzuführen, ist diese wertvolle Vervollkommnung der analytischen Beurteilung ohne jede Schwierigkeit zugänglich gemacht. Der Schnitt und die Schnittstärke sind nebensächlich, nur ein glatter Schnitt ist erforderlich. Die Beleuchtung des Objektes kann an jedem guten Mikroskop angebracht werden. Bei Neuanschaffung von Mikroskopen ist eine entsprechende Anordnung gleich vorzusehen. Die Beleuchtung kann durch Gasglühlicht, elektrische Beleuchtung, oder auch durch Spiritusgasglühlicht ohne jede Schwierigkeit erfolgen, und braucht im übrigen auf die Einzelausführungen an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden, da den Mikroskopen entsprechende Anordnungen beigegeben sind und im übrigen die Arbeitsweise ohne weiteres verständlich ist. (Geeignete Apparate liefert Leitz, Wetzlar.)

---

[1]) Peters & Rost, Berlin.

D. Die Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Gebrauchsfähigkeit.

Die physikalischen und chemischen Prüfungsmethoden werden sich dem jedesmaligen Gebrauchszwecke der betreffenden Kautschukgegenstände anzupassen haben, denn es ist ganz klar, daß Gummipuppen, Bälle oder Schuhelastiks (Gummifäden) vollkommen anderen Bedingungen werden genügen müssen als Dichtungsmaterialien, Druckschläuche, Isoliermaterialien, Hartgummikämme oder Akkumulatorenkästen. Auf alle solchen speziellen Erfordernissen angepaßten Prüfungsmethoden kann hier nicht eingegangen werden, es sollen vielmehr nur die allgemeineren und wichtigeren Erwähnung finden.

I. Chemische Prüfungen.

1. Verhalten gegen verdünnte Säuren. Eine häufig ausgeführte Prüfung ist die auf Säurebeständigkeit. Diese ist wichtig bei Dichtungsmaterial und Hartgummiwaren.

a) Untersuchung des Verhaltens von Hartgummi, besonders Akkumulatorenkästen gegen verdünnte Schwefelsäure. Sie wird am unzerkleinerten und zerkleinerten Muster ausgeführt. Am gebräuchlichsten ist das erstere.

5 g der ganzen Platte oder der geraspelten Probe werden mit 25 ccm 20 proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,15) übergossen und 48 Stunden lang im bedeckten Glase auf 50—70° C erwärmt. Hierauf filtriert man ab, wäscht gut aus und trocknet, wie oben angegeben oder im Trockenschrank, bei 95—100° C. Der Verlust soll nicht mehr als 4 Proz. betragen.

b) Untersuchung von Dichtungsringen usw. Ein Ring oder Streifen, welcher genügt, um in der weiter unten S. 894 beschriebenen Weise auf Festigkeit geprüft zu werden, wird in 5 proz. Essigsäure gelegt und bei Zimmertemperatur 72 Stunden hindurch in derselben belassen Dann wird der Streifen abgewaschen und getrocknet, gewogen und schließlich im Festigkeitsprüfer von Schopper l. c. im Vergleich mit dem unbehandelten Ausgangsmaterial geprüft. Ein zweites Stück wird mit der in gleichem Verhältnis verdünnten Säure 40 Stunden auf 60—70° C erwärmt, weiter behandelt und geprüft, wie beschrieben.

Die erhaltenen Zahlen geben ein sehr wertvolles Beurteilungsmaß, wenn man sie in Vergleich zu solchen stellt, welche aus Proben erhalten wurden, die für den gleichen Verwendungszweck sich bestens bewährt haben. Da Normalien noch nicht aufgestellt sind, muß diese allgemeine Angabe an dieser Stelle genügen. (Auch andere Säuren werden zu derartigen Prüfungen benutzt.)

2. Laugenbeständigkeit und Ammoniakbeständigkeit*[1]) wird in ganz derselben Weise, wie eben bei Säuren beschrieben. ausgeführt. Einen Teil der angewendeten Lauge dampft man nach Beendigung des Versuches auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure, schüttelt mit Äther aus und überzeugt sich, ob nach Verjagung desselben Ölsäuren zurückbleiben. Aus der Beschaffenheit derselben kann man auf die Natur der in der Ware enthaltenen Faktissorten schließen.

3. Die Beständigkeit gegen Salze*), besonders auch Seewasser, kann nur durch längere Zeit andauernde Einwirkung einer Lösung der Salze in Wasser 1 : 10 erprobt werden.

4. Die Widerstandsfähigkeit gegen Chlor*) wird an einem gewogenen kompakten Stücke durch Einlegen desselben in Chlorwasser von gewünschter Stärke geprüft, wie bei Säuren beschrieben.

5. Verhalten gegen fette und Mineralöle. In gleicher Weise, wie bei 1 beschrieben, wird die Prüfung des Verhaltens gegen fette Öle ausgeführt. Ein entsprechendes Probestück wird mit Öl übergossen und 72 Stunden hindurch bei Zimmertemperatur (ca. 20° C) stehen gelassen oder 40 Stunden hindurch auf 60—70° C erwärmt. In dem so behandelten Muster wird die Gewichtszunahme bestimmt und an ihm die Streckproben ausgeführt. Für Kabel sind hier bereits gewisse Normalien aufgestellt, indem verlangt wird, daß die Gewichtszunahme nach 4 stündigem Liegen in auf 70° C erwärmtem Öl nicht mehr wie 3 Proz. des Gesamtgewichtes betragen soll.

Eine andere Probe ist die folgende: Gewogene und gemessene prismatische Stücke werden in die Öle eingelegt und nach mehrtägigem Stehen, je nachdem bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, die Gewichts- und Volumenzunahme bestimmt, welche in günstigen Fällen möglichst gering sein soll.

6. Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse (vgl. weiter unten bei 9).

II. Physikalische und rein mechanische Prüfungen.

7. Verhalten beim Erwärmen an der Luft (trockne Wärmeprobe). Nach dieser von den Marineverwaltungen verschiedener Länder eingeführten Probe dürfen Weichgummiwaren beim Erhitzen auf höhere Temperatur ihre Weichheit und Elastizität nicht ändern. Nach Lobry de Bruyn (Chem.-Ztg. 18, 329; 1894) führt man die Probe derart aus, daß 3 g des in dünne Blättchen geschnittenen Artikels 2 Stunden lang auf 135° im vorher erwärmten Ofen erhitzt werden. Der abgekühlte Kautschuk soll seine Eigenschaften unverändert beibehalten haben.

8. Verhalten beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf. Auch diese Probe entstammt wohl den Vorschriften der Marine-

[1]) Die mit einem * bezeichneten Prüfungen sind ganz oder zum Teil der Bearbeitung des gleichen Gegenstandes im „Post, Chemisch-technische Analyse, Abschnitt „Kautschuk und Kautschukwaren", bearbeitet von Herbst, entnommen.

verwaltungen. Nach Lobry de Bruyn wird ein beliebiges unzerkleinertes Stück des Kautschukgegenstandes in einem etwa zwei Drittel mit Wasser gefüllten Rohr 4 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kautschuk soll auch hierbei seine Eigenschaften nicht verändern.

9. Lichtbeständigkeit *. Das zu untersuchende Muster wird auf einem Brette so befestigt, daß man die eine Hälfte desselben der direkten Bestrahlung der Sonne aussetzen kann, während man die andere Hälfte durch Bedecken mit einem starken Pappendeckel vor der Einwirkung der Lichtstrahlen schützt. Man setzt das Muster dann, je nach Bedarf kürzere oder längere Zeit, der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus und beobachtet, ob auf dem bestrahlten Teile sich eine runzlige, trockne Haut mit Rissen und Sprüngen bildet. Die Prüfung wird gewöhnlich mit einem Vergleichsmuster durchgeführt. Die beobachteten Veränderungen sind auf eine Oxydation der Oberfläche unter dem Einflusse der Lichtstrahlen zurückzuführen. Wolfenstein [1]) und C. O. Weber [2]) empfehlen für die gleiche Probe, wenn Sonnenlicht aus irgend einem Grunde nicht zur Verfügung steht, das Muster zwei Tage lang in eine Lösung von 20 g Aceton mit 60 ccm einer 20 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung einzutauchen. Das Muster wird nach vollendeter Einwirkung mit etwas Aceton und Wasser abgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und dann auf seine Eigenschaften geprüft. Die Gewichtszunahme im Vergleiche zu der eines Standardmusters gibt Aufschluß über die Oxydationsfähigkeit.

10. Gasdichtigkeit *. Diese spielt bei gummierten Geweben für Luftfahrzeuge eine wichtige Rolle. Man spannt den zu prüfenden Stoff über eine hohle Trommel, welche mit Leuchtgas, Wasserstoff oder Luft unter einem gewissen Überdrucke gefüllt werden kann, und beobachtet entweder nur qualitativ, ob Gas durch den Stoff entweicht, indem man denselben mit einer dünnen Seifenlösung bestreicht, welche an den porösen Stellen dann Bläschen zeigt, oder man bestimmt die Durchlässigkeit quantitativ, indem man aus dem verminderten Auftrieb der mit Gas gefüllten Trommel innerhalb 24 Stunden die Durchlässigkeit von 1 qm des Stoffes berechnet. Eine Wage zur Prüfung von Ballonstoffen nach dieser Methode wird von L. Exupère in Paris gebaut.

11. Die Druckfestigkeit prüft man auf einem dem Sicherheitsventil auf Dampfkesseln nachgebildeten Apparate. Unter den mit einer Platte versehenen Druckstiften kommt das Probestück, am besten in Würfelform oder Zylinderform, auf einer ebenen, festen Unterlage zu liegen. Man variiert nun den Druck mit Hilfe des Laufgewichtes und notiert die Maximalbelastung, welche das Probestück verträgt, ohne eine bleibende Formveränderung zu zeigen.

Die englischen Bahnen haben für das Verhalten gegen hohen Druck bei den Buffern eine zweckentsprechende Vorschrift ausge-

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 28, 2665; 1895.
[2]) The chemistry of. Ind. Rub., S. 230.

arbeitet. Es wird das Formstück in der hydraulischen Presse einem Druck von 10 bis zu 60 t, je nach dem Verwendungszweck eine kürzere oder längere Zeit hindurch, ausgesetzt und dann die bleibende Veränderung durch Messung unmittelbar nach der Entlastung und in weiteren Zwischenräumen bestimmt. Heinzerling und Pahl pressen 5 qcm große Stücke von ca. 1 mm Dicke eine Minute unter einem Maximaldruck von 4900 kg und bestimmen bei der hierdurch mehr oder weniger deformierten Kautschukplatte die mittlere Dicke des entstandenen Randes, die Stärke des Zentrums und die Entfernung der verdickten Ränder voneinander.

12. Verhalten gegen Stoßwirkung. Einem 1 qcm großen Kautschukstück werden mit einem 2 kg schweren Hammer mit 25 cm Fallhöhe 50 Schläge erteilt. Die Deformationen und ihre Messung sind denjenigen bei 11 ähnlich. Vielfach werden bis zum Eintritt einer Deformation die Schläge fortgesetzt.

13. Isolierfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit. Für Kautschukwaren, die als Isoliermaterialien und für andere Zwecke der Elektrotechnik dienen, sind Messungen ihrer diesbezüglichen Eigenschaften von höchstem Wert. Die hierzu dienenden Apparate näher zu beschreiben, ist hier nicht der Platz; es sei daher lediglich auf die Wichtigkeit und Notwendigkeit derartiger Messungen hingewiesen.

Die genaueren Einzelangaben sowie alles Nähere über Isoliermaterial finden sich in „Baur, Das elektrische Kabel". (Berlin, Julius Springer.)

14. Sprungkraft *). Das Probestück. z. B. ein Tennisball, wird aus einer bestimmten Höhe auf eine unelastische. ebene Unterlage fallen gelassen und beobachtet, wie hoch der Ball von dieser zurückspringt, und welche Zeit er gebraucht, um zur Ruhe zu kommen. Zum Vergleich dient ein Standardmuster.

15. Der Widerstand gegen Reibung für Reifen usw. An eine mit Schmirgelleinen belegte Riemenscheibe von bekannter Umdrehungszahl wird ein Probestück unter bekanntem Drucke angepreßt und die Abnutzung gegen ein Vergleichsstück festgestellt. Von einer Anzahl von Maschinen. die zu diesem Zwecke konstruiert sind, ist noch wenig bekannt. Erwähnt aber soll an dieser Stelle die Pneumatik- und Reifenprobiermaschine der „Vereinigten Berlin-Frankfurter Gummiwaren-Fabrik A.-G." sein, die im übrigen unter Patentschutz steht. Bei derselben werden die Reifen auf Rädern montiert und mittels entsprechender Gewichte auf eine Trommel gedrückt, deren Oberfläche eine Betonlage aus Schottersteinen trägt. Derartig befestigte Reifen werden dann vermittelst Transmissionen auf eine hohe Tourenzahl gebracht und laufen dann ununterbrochen auf der Trommel. gleichzeitig durch ihre Friktion die letztere antreibend. Die Maschine ist für den Großbetrieb außerordentlich empfehlenswert.

16. Vergleichende Festigkeitsbestimmungen. Die wichtigste Wertbestimmung unter den mechanischen Prüfungen ist die der vergleichenden Festigkeitsprüfung, welche sowohl die Zerreißfestigkeit wie

die Dehnbarkeit, die Federelastizität und den Tragmodul sowie, eingeschlossen in die vorher genannten Bestimmungsmethoden, die Elastizitätsgrenzen angibt.

a) Tragmodul. Von Heinzerling und Pahl (Verhandl. d. V. z. Beförder. d. Gewerbefleißes 1891, 370) ist ein Apparat zur Bestimmung des Tragmoduls angegeben und eine Berechnung desselben. Unter Tragmodul versteht man die maximale Belastung, bezogen auf den Flächeninhalt des Querschnitts, bei welcher die Elastizitätsgrenze noch nicht überschritten wird.

A ist ein eisernes Stativ, das unten einen festen Fuß hat; oben ist dasselbe mit einem Querbalken *q* versehen, in dessen Ende die Klemme *K* hängt. An der Seite des Stativs ist ein Millimeterstab angebracht, der es ermöglicht, die Dehnung, welche der Kautschuk er-

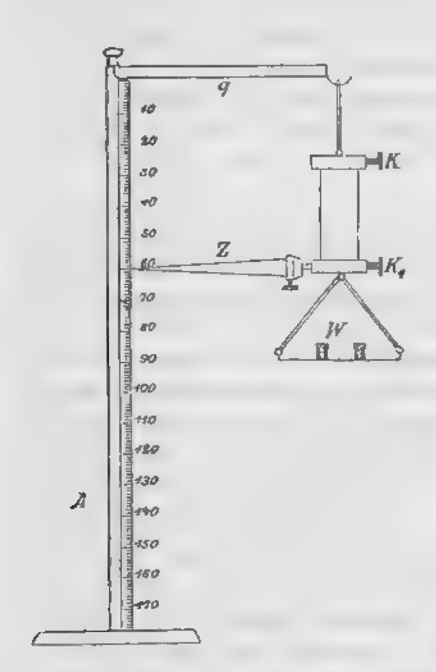


Fig. 145a.

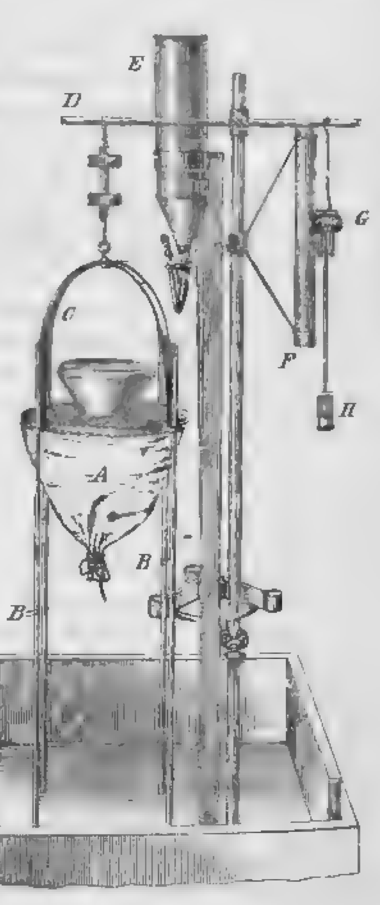


Fig. 145b.

fährt, auf einen Millimeter abzulesen. In die zwei Klemmen K und K_1 wird ein 5 mm breiter Kautschukstreifen eingespannt, dessen Länge so berechnet wird, daß diese nach dem Einspannen in die Klemme genau 20 mm beträgt. Die Wageschale *W* wird alsdann von 100 zu 100 g belastet, und nach 15 Sekunden langer Belastung wird beobachtet, ob

der entlastete Kautschukstreifen wieder auf seine ursprüngliche Länge zurückgeht. Zur Beobachtung einer bleibenden Verlängerung und Feststellung der größten Dehnung ist, um das Ablesen von der Millimeterskala zu erleichtern, an der unteren Klemme K_1 der Zeiger Z angebracht. Tritt nach nochmaliger Belastung und Wiederwegnehmen derselben eine nach 15 Sekunden noch bleibende, kleine Verlängerung des Kautschukstreifens ein, so wird daraus der Tragmodul berechnet. Vor dem Einspannen des Kautschukbandes wird durch ein Mikrometer die Dicke desselben genau gemessen, aus der Dicke, multipliziert mit der Breite, der Flächeninhalt berechnet und dann auf die Einheit von einem Quadratmillimeter bezogen. (Figur 145a.)

Dieser Apparat ist in sehr einfacher und praktischer Weise von Schidrowitz umgeändert. Alles Nähere ergibt die Abbildung, die dem Jndia Rubber Journal entnommen ist (Fig. 145 b).

b) Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit. Für die Bestimmung dieser Werte sind eine Anzahl von Apparaten angegeben und konstruiert. Sie seien namentlich aufgeführt:

1. der Apparat von L. Schopper, Leipzig.
2. der Apparat von Delaloe, Paris.
3. der Apparat von P. Breuil, Paris.
4. die Apparate von Schwartz, Manchester.
5. der Apparat von Beadle & Stevens, London.

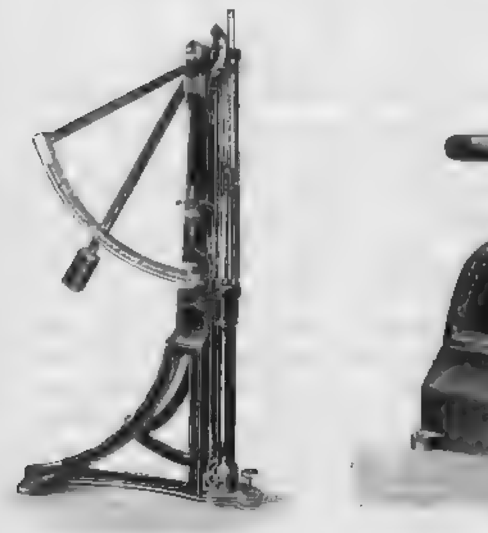



Fig. 145c.

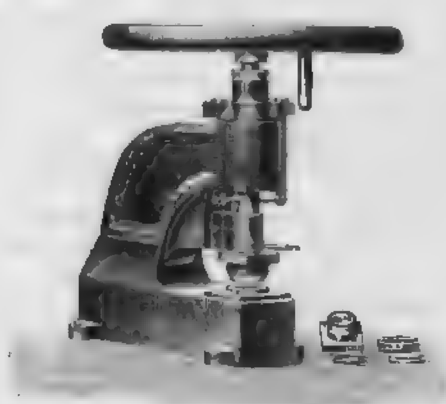


Fig. 145d.

Die genannten Apparate sind alle von Bedeutung, und sie geben auch alle relativ brauchbare Werte. Am besten hat sich von ihnen der von Schopper gebaute eingeführt. Seine Bedeutung beruht

darauf, daß er einen ringförmigen Prüfkörper hat, wie wir denselben zuerst in den Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden (5. Auflage, Bd. III, S. 362) vorgeschlagen haben. Die Konstruktion des Apparates, welche Schopper dann gemeinschaftlich mit Prof. Dalén ausgeführt hat, ergibt sich aus der Figur 145c und 145d. (Über die Arbeitsausführung mit dem Apparat vgl. Frank, Gummiztg. 22, 6; 1908.) Weiter bringt darüber Schidrowitz im India Rubber Journal vom März bis Mai 1909 eine außerordentlich eingehende Zusammenstellung, spez. unter Vergleichung der verschiedenen anderen Apparate. Später berichten dann in den Mitteilungen des Königlichen Materialprüfungsamts 1909, Heft 4 Memmler und Schob über die Versuche mit dem Schopperschen Apparat. Alle Autoren kommen zu dem Endergebnis, daß die Ringprobe und die Ausführung des vorliegenden Apparates die sichersten Ergebnisse zeitigen.

Man verfährt in folgender Weise:

Die Probekörper (die Ringe) werden aus den gezogenen und vulkanisierten Platten, welche am besten genau 5 mm stark sind oder doch in den Plattenstärken zwischen 2—5 mm liegen, mit einem Spezialstanzmesser ringförmig ausgestanzt. Für die Stanzvorrichtung sind besonders die Verbesserungen von Memmler und Schob wichtig (vgl. l. c.). Die Dimensionen der Ringe ergeben sich ohne weiteres aus der Stanzmaschine. Die Schärfe der Schnittflächen ergibt sich aus der Messeranordnung und aus dem wertvollen Vorschlag, eine dünne Pappe unter die Gummiplatte zu legen. Die Arbeit mit dem Apparat ist außerordentlich einfach. Der Ring wird, nachdem seine Dicke im Dickenmesser nochmals genau nachbestimmt worden ist, auf die Rollen des Apparates geschoben und die Auslösevorrichtung über den Anschlag des Maßstabes gelegt, dann wird unter stets gleichbleibender Geschwindigkeit die Zugwirkung ausgeübt. Dieses geschieht in bekannter Weise durch Wasserdruck. Durch die zwangläufige Bewegung der unteren Auflegerolle wird der Ring in fortdauernder Bewegung erhalten und auf diese Weise eine vollkommene Beanspruchung aller Teile herbeigeführt. Da die Ringform ein normales Mittel der Längs- und Querrichtung der zu prüfenden Ware darstellt, so kommen die durch das Ziehen der Platten möglichen Ungleichheiten in der Festigkeit nicht nachteilig zum Ausdruck. Der Apparat soll zur Darstellung der Werte entweder mit selbsttätiger Registriervorrichtung versehen sein, um Belastung und Ausdehnnug jederzeit ablesen zu können, oder aber man zeichnet die Kurve durch Festlegung der Belastung von 50 zu 50 Proz. der Ausdehnung. Beim Bruch der Probe löst sich die Mitnehmervorrichtung für den Maßstab selbsttätig aus und ebenso bleibt die Belastung stehen. Von ausschlaggebender Wichtigkeit für diesen Apparat ist es noch, daß, soweit die bisherigen Versuche ein Bild geben, für die Dehnung nur die Qualität des Kautschuks bzw. seine Verarbeitung ausschlaggebend ist, während die Belastung bis zum Bruch im einfachen Verhältnis zur Dicke bzw. zum Inhalte des Querschnittes des Ringes steht bzw. im direkten Ver-

hältnis dazu wächst. Im gleichen Apparat kann auch die Hysteresiskurve und die Elastizitätsgrenze bestimmt werden.

Für die Hysteresiskurve ist der Apparat von Schwartz noch besonders zu erwähnen. (Näheres hierüber vgl. Gummizeitung 24, S. 1432.) Da man in der Hauptsache bestrebt ist, die Schoppersche Maschine anzuwenden, so möchen wir auf die eingehende Beschreibung dieser Schwartzschen und auf ein Eingehen auf die anderen Konstruktionen verzichten. (Breuils Apparat ist in „Le Caoutchouc et la Gutta Percha" und in der vorstehend erwähnten Arbeit von Schidrowitz sehr eingehend behandelt.)

Federelastizität. Ein an einem Ende fest angespannter Hartgummistab wird durch einen Druck am freien Ende senkrecht zur Längsachse zur Seite gebogen, bis er bricht; der Winkel wird bestimmt, um welchen er im Augenblicke des Bruches aus seiner ursprünglichen Lage abgebogen war.

Flaschenscheibenversuche. Die Flaschenscheiben werden auf ihre Verwendbarkeit und Zweckmäßigkeit dadurch geprüft, daß man sie in der üblichen Spannung auf die gebräuchlichen Patentverschlüsse aufzieht und nunmehr mindestens drei Versuche nebeneinander entweder 5 Tage der direkten Besonnung oder 10 Tage dem diffusen Lichte aussetzt. Zeigen sich nach dieser Zeit Haarrisse, Sprünge oder gar Krusten oder ein beginnendes Klebrigwerden, so sind die Ringe für den Zweck nicht verwendbar.

Anhang.

Guttapercha und Balata.

a) Guttapercha. 1. Ein dem Kautschuk verwandter, aber doch chemisch von ihm verschiedener Stoff ist die Guttapercha. Sie ist das Gerinnungsprodukt des Milchsaftes einer Reihe von Pflanzen aus der Familie der Sapotaceen. Früher wurde dieser Latex ausschließlich aus dem vorher gefällten Baum gewonnen. Seit längerer Zeit ist man jedoch bestrebt, diese Gewinnungsweise, welche zur vollkommenen Vernichtung der erreichbaren Wälder geführt hat, durch die Methode der Anzapfung lebender Bäume zu beseitigen, was auch vielfach gelungen ist. Das Vorkommen der Guttaperchabäume beschränkt sich auf die Halbinsel Malakka, auf die Inseln Sumatra, Borneo und die Gruppe der Philippinen. Neuerdings sind im Sudan und in den deutschen Kolonien Neu-Guineas Guttapercha liefernde Pflanzen aufgefunden.

Neben der aus dem Milchsaft gewonnenen Guttapercha kommt auch die sogenannte grüne Gutta auf den Markt. Diese ist eine Guttapercha, welche durch Extraktion oder mechanische Behandlung der Zweige und Blätter guttaliefernder Pflanzen gewonnen wird. Sie ist grün durch das gelöste Chlorophyll. Die Extraktion ist besonders in den holländischen Kolonien weit ausgebildet. Da man dort mehr

mechanische Verfahren benutzt, ist die von dort stammende Gutta durch Chlorophyll nicht gefärbt.

Von dem Kautschuk unterscheidet sich die Guttapercha vor allem durch die Fähigkeit, bei mäßiger Wärme (unter 70° C) weich und plastisch zu werden. Nach dem Erkalten erstarrt sie unter Beibehaltung der in der Wärme gegebenen Form, ohne spröde und klebrig zu sein. Eine fernere chemische Unterscheidung liegt darin, daß die Gutta aus einer Lösung in Chloroform häufig durch Äther gefällt wird, was bei Kautschuk meist nicht der Fall ist. Die Elastizität der Gutta ist eine im Verhältnis zum Kautschuk sehr geringe. Doch ist ihre Isolationsfähigkeit bedeutend größer als die des unvulkanisierten Kautschuks.

In der Guttapercha ist die den Wert bedingende Substanz ein Kohlenwasserstoff, Gutta genannt. Dieser ist ein der Kautschuksubstanz isomeres Cyclooctadien $(C_{10}H_{16})$ x—.

Das Guttaperchaharz ist von verschiedenen Forschern untersucht und im allgemeinen in zwei Bestandteile, Alban und Fluavil, zerlegt. Nach Forschungen von van Romburgh (Ber. **37**, 3440; 1904) scheint es, wenigstens für einen Teil der Guttaperchaharze, sicher, daß sie Ester sind, welche durch verseifende Mittel in Zimtsäure und cholesterinartige Alkohole zerlegt werden.

Die rohe Guttapercha des Handels enthält Wasser und Schmutz, die eigentliche Gutta sowie organische Bestandteile, die sauerstoffhaltig sind und auch hier als Harze (s. o) bezeichnet werden. Die technische Reinigung geschieht bei der Guttapercha wie beim Kautschuk durch Waschwalzen oder durch Knetapparate. Für die Reinigung der Guttapercha kommt aber auch noch ein chemisches Verfahren zur Verwendung, welches das Herauslösen der sauerstoffhaltigen, Harz genannten Bestandteile bewirkt. Dieser chemische Reinigungsvorgang wird als Härteprozeß bezeichnet.

2. Die Untersuchung der Guttapercha. Dieselbe erstreckt sich auf die Bestimmung von:

1. Wasser,
2. Asche,
3. mechanischen, organischen Verunreinigungen (Waschverlust),
4. Harzbestandteilen,
5. Erweichungspunkt,
6. mechanischen und elektrischen Prüfungen.

Die Ausführung der Bestimmung 1 und 2 geschieht nach den unter A bzw. C für Kautschuk gegebenen Methoden.

3. Die Bestimmung der mechanischen, organischen Verunreinigungen. Die Verunreinigungen werden am besten durch die Wäsche bestimmt, oder ca. 1 g des zu untersuchenden Materials wird in Chloroform, Toluol oder einem ähnlichen guten Lösungsmittel für Gutta gelöst. Das Ungelöste wird auf einem gewogenen Filterchen, am besten Glaswolle, gesammelt, gut gewaschen, getrocknet und ge-

wogen. Seine Menge ist der Gehalt an mechanischer, organischer Verunreinigung.

4. Die Bestimmung des Harzgehaltes. Für die Wertbestimmung der Guttapercha ist die Harzbestimmung ein noch bei weitem wichtigeres Moment als für die Kautschukbewertung. Sie wird hier auch ganz allgemein ausgeführt. Eine große Anzahl von Beleganalysen sind in dem wertvollen Buch von E. Obach (Die Guttapercha. Steinkopf und Springer, 1899) niedergelegt. Die einfachste Bestimmungsmethode wäre die bei der Kautschukuntersuchung unter A angegebene, doch läßt sich diese bei der Guttapercha außerordentlich schwer, zum Teil sogar gar nicht anwenden. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Oberflächen der feinen Streifchen zusammenschmelzend ein tieferes Eindringen des Acetons unmöglich machen. Verfasser sahen sich daher genötigt, ein anderes Verfahren auszuarbeiten, und sind zu der folgenden einfachen Methode gekommen (Zeitschr. f. angew. Chem. 15,. Nr. 40). Die von den mechanischen Verunreinigungen abfiltrierte Lösung bzw. ein gewogener oder gemessener Teil derselben wird auf 10—15 ccm eingeengt und noch heiß in 75 ccm siedendes Aceton eingetragen. Das Lösungskölbchen wird mit möglichst wenig des angewandten Lösungsmittels nachgespült. Sofort beim Eingießen scheidet sich die Guttasubstanz flockig aus. Die erhaltene Mischung wird noch 10 Minuten hindurch lebhaft am Rückflußkühler gekocht, um sicher das eventuell mitgerissene Harz wieder in Lösung zu bringen. Jetzt ballen sich die Flocken fest zusammen, und die abgekühlte Lösung kann dann klar abgegossen bzw. der Kuchen quantitativ auf ein gewogenes Filterchen oder auf einen gewogenen Glaswollepfropfen gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen werden.

Verfahren nach Tromp de Haas: Eine Lösung der Guttapercha wird im Soxhlet oder Philipsbecher verdunstet, so daß sich nur eine dünne Haut auf dem Boden und an der Wand bildet. Diese wird dann mit Aceton wiederholt und bis zur Erschöpfung ausgekocht und der Kolben mit der Gutta gewogen.

Für die rasche, annähernd genaue Bestimmung der Harze in gereinigter Guttapercha hat Obach (a. a. O. S. 57) ein Verfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, eine gewogene Menge Material mit einem bestimmten Volumen an Lösungsmitteln zu überschichten und nach längerem Stehen das spezifische Gewicht der entstandenen Lösung zu bestimmen. Der von Obach verwandte Apparat besteht aus zwei mit Stopfen versehenen Glaszylindern, die durch Röhren kommunizieren. Der eine wird mit der Guttapercha, der andere mit einer gemessenen Menge Äther gefüllt. Man drückt dann diesen in den ersten Zylinder hinüber, wo er längere Zeit über der Guttapercha verweilt. Dann wird er in den zweiten Zylinder zurückgedrückt und das spezifische Gewicht direkt mit einer in diesem befindlichen Spindel, die mit Thermometer versehen ist, abgelesen. Der Apparat steht in einem Holzgehäuse mit Glasscheiben vorn und hinten, auch ist dafür gesorgt, daß kein Äther verdunsten kann. In für diesen Spezialzweck angefertigten Tabellen

liest man aus dem gefundenen Gewicht der ätherischen Harzlösung sofort den Harzgehalt in Prozenten ab.

Eine von van Romburgh stammende, sehr wertvolle Untersuchungsmethode, bei der in einer Probe die mechanischen Verunreinigungen, Harz und Gutta bestimmt werden, ist die folgende:

1 g der zu untersuchenden Guttapercha wird in einem 100-ccm-Meßkölbchen mit 80 ccm Chloroform unter zeitweiligem Umschütteln ca. 1 Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt. Dann läßt man erkalten und füllt bis zur Marke mit Chloroform auf. Von der Mischung wird die Lösung schnell durch einen zuvor mit Chloroform ausgezogenen Watte- oder Glaswollepfropfen, der in das Rohr eines Trichters gesteckt ist, abfiltriert. Das Trichterrohr soll ca. 20 cm lang sein und einen lichten Durchmesser von 3 mm haben. Die ersten 50 ccm des Filtrates bringt man in einen gewogenen, weithalsigen Erlenmeyerkolben, dessen Inhalt etwa 200 ccm beträgt. Dann destilliert man das Choroform ab, wobei dafür gesorgt wird, daß der Rückstand als gleichmäßige Schicht an den Wandungen verteilt ist, und trocknet den in heißes Wasser gestellten Kolben in einem Strom trockener Kohlensäure. Das Gefäß wird nach dem Abkühlen gewogen. Die Gewichtszunahme des Kolbens gibt, mit 2 multipliziert, die Menge der löslichen Substanz. Die Differenz zwischen dem Gewicht der angewendeten Menge und dem der in Lösung gegangenen ist die mechanische Verunreinigung. Zur Bestimmung der Gutta bzw. des Harzes wird das mit Inhalt gewogene Glaskölbchen dreimal am Rückflußkühler mit Aceton ausgekocht. Die Acetonlösung wird jedesmal abgegossen. Beim Kochen und beim Abgießen des Acetons ist darauf zu achten, daß die Masse sich nicht zu Klumpen zusammenballt, weil dadurch die Extraktion behindert wird. Den Rückstand löst man wieder in Chloroform, um nochmals eine fest an der Wandung hängende, dünne Schicht zu haben, und destilliert ab. Hiernach wird nochmals mit Aceton extrahiert, um sicher zu sein, daß alles Lösliche auch wirklich herausgenommen ist. Der nun verbleibende Rückstand wird im Kohlensäurestrom getrocknet und zur Wägung gebracht. Das Gelöste ist die Harzsubstanz, das Ungelöste die Gutta. Die Mengen werden, mit 2 multipliziert, auf Ausgangsmaterial minus Wasser berechnet.

5. Die Bestimmung des Erweichungspunktes stammt gleichfalls von Obach. Sie wird in folgender Weise ausgeführt. Gleiche Streifen verschiedener zu untersuchender Sorten bzw. fertiger Waren werden in einem Rahmen durch Federn unter Tension erhalten. Der Apparat steht in einem mit Thermometer versehenen und geheizten Wasserbade und ist derart eingerichtet, daß in dem Augenblick, in dem die Feder die weichgewordene Guttapercha wegdrückt, ein elektrisches Läutewerk ertönt, worauf man die Temperatur abliest. Auch die Zeit, die eine geschmolzene Probe gebraucht, um wieder zu erhärten, wird gemessen.

6. Die außer dem Erweichungspunkt wichtigen mechanischen und physikalischen Prüfungen werden dem Gebrauchs-

zweck entsprechend ausgeführt. Die Methoden sind die gleichen, wie die bei den Kautschukwaren beschriebenen. Vor allem bedürfen die elektrischen Eigenschaften, der Isolationswiderstand, die Induktionskapazität und die Durchschlagsfestigkeit genauester Messung nach exakten Methoden. Gerade hierbei zeigen die verschiedenen Sorten stark voneinander abweichende Werte. Auf Einzelheiten derselben kann hier nicht eingegangen werden, und muß auf das Spezialwerk von Obach verwiesen werden.

b) Balata. Der einzige natürliche Ersatz für Guttapercha ist die Balata. Sie ist der geronnene Milchsaft eines gleichfalls zu den Sapotaceen gehörigen großen Baumes Mimusops Balata oder Sapota Mülleri. Die Mimusopeen sind weit verbreitet und kommen in Jamaika, Trinidad, Venezuela, Guayana, im Gebiet des Amazonenstromes und in unseren afrikanischen Kolonien vor.

Die wertvolle Substanz der Balata ist eine Gutta neben sehr viel Harz.

Die Untersuchung schließt sich vollkommen den für Guttapercha gemachten Angaben an. Zu Isolierungszwecken wird unvermischte Balata ihres niedrigen Erweichungspunktes wegen nicht gebraucht.

In großer Menge dient sie für die Darstellung von Treibriemen und auch als Zusatz für viele Kautschukartikel, die stark mechanisch beansprucht werden. Ferner wird sie Mischungen von Kautschuk hinzugesetzt, um eine langsamere Vulkanisation zu erzielen.

Ätherische Öle.

Von

Dr. E. Gildemeister in Miltitz bei Leipzig.

Die auf den Nachweis von Verfälschungen gerichtete Untersuchung der ätherischen Öle wird teils auf physikalischem, teils auf chemischem Wege ausgeführt.

Zunächst wird durch Feststellung der physikalischen Eigenschaften ermittelt, ob das zu prüfende Öl von normaler Beschaffenheit ist; dies ist der Fall, wenn sämtliche Konstanten innerhalb der für reine Öle aufgestellten Grenzwerte liegen. Über die Qualität des Öles gibt in der Regel die chemische Untersuchung Auskunft; auch wird durch sie die Art und Menge einer etwaigen Verfälschung gefunden.

Zur physikalischen Prüfung gehören die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, des optischen Drehungsvermögens und der Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke, mitunter auch die des Erstarrungspunktes, der Siedetemperatur oder des Verdampfungsrückstandes. Die gebräuchlichen Fälschungsmittel wie Spiritus, fettes Öl, Petroleum, Terpentinöl, Zedernholzöl usw. werden fast immer eine oder mehrere der physikalischen Konstanten ändern und dadurch entdeckt werden. So vermindert beispielsweise Terpentinöl, wenn es Pomeranzenöl zugesetzt wird, dessen Drehungsvermögen; Zedernholzöl hebt die Löslichkeit des Lavendelöls in 70proz. Alkohol auf; die Verfälschung eines jeden ätherischen Öles mit Spiritus hat die Erniedrigung des spezifischen Gewichts zur Folge; durch Petroleum wird der Erstarrungspunkt des Sternanisöles heruntergesetzt und die Löslichkeit in 90proz. Alkohol beeinträchtigt, und so fort.

Der physikalischen Untersuchung schließt sich die chemische an. Liegt ein Verdacht auf eine bestimmte Verfälschung vor, so sucht man das Fälschungsmittel möglichst zu isolieren und zu identifizieren. Selbst wenn das Öl normal befunden wird, ist häufig noch eine Qualitätsbestimmung wünschenswert. Welche der im folgenden beschriebenen Verfahren anzuwenden sind, hängt von der Zusammensetzung des betreffenden Öles ab. Einige Öle haben Alkohole, andere Ester, Aldehyde, Phenole oder Ketone als hauptsächlichste, den Wert bestimmende Bestandteile, durch deren quantitative Ermittlung man nicht nur Auskunft über normale oder anormale Beschaffenheit, sondern auch über die

Qualität erhält. So ist von zwei unverfälschten Lavendelölen dasjenige das bessere, das den höheren Estergehalt besitzt; Kassiaöl wird nach seinem Aldehydgehalt, Kümmelöl nach seinem Ketongehalt und Nelkenöl nach seinem Phenolgehalt bewertet.

Feststellung der physikalischen Konstanten.

Spezifisches Gewicht. Die Ermittlung des spezifischen Gewichts geschieht, wenn genügend Untersuchungsmaterial vorhanden ist, am bequemsten mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal; reicht die Menge des Öles hierzu nicht aus, so bedient man sich eines Pyknometers unter genauer Einhaltung einer Temperatur von + 15° C.

Optisches Drehungsvermögen. Das Rotationsvermögen der ätherischen Öle kann in jedem für Natriumlicht eingerichteten Polarisationsapparate ausgeführt werden; besonders zu empfehlen ist der Laurentsche Halbschattenapparat. Bei dunklen Ölen benutzt man, um ein Verdünnen mit einem Lösungsmittel zu umgehen, kurze Beobachtungsröhren von 50 und 20 mm Länge. Man bezeichnet mit α den im 100-mm-Rohr direkt abgelesenen Drehungswinkel, mit $(\alpha)_D$ das nach der Formel $(\alpha)_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ berechnete spezifische Drehungsvermögen[1]). Hierbei bedeutet l die Rohrlänge in Millimetern und d das spez. Gewicht der Flüssigkeit. Im allgemeinen ist es nicht notwendig, eine bestimmte Temperatur innezuhalten, nur bei einzelnen Ölen, wie Zitronen- und Pomeranzenöl, führt man die Bestimmung bei + 20° aus.

Löslichkeit. Zu den gebräuchlichen Löslichkeitsbestimmungen der ätherischen Öle wird hauptsächlich Alkohol von 70, 80 und 90 Volumprozenten angewandt. Man fügt zu 1 ccm des in einem graduierten Meßzylinderchen befindlichen Öles so lange Alkohol von bestimmter Stärke tropfenweise hinzu, bis Lösung erfolgt. Meist wird die Flüssigkeit auch dann klar bleiben, wenn weitere Mengen des Lösungsmittels zugesetzt werden, in einzelnen Fällen tritt aber selbst bei reinen Ölen später wieder eine opalisierende Trübung ein. Enthält das zu prüfende Öl Petroleum, so scheidet sich dieses nach längerem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit in Tropfen ab, während sich fettes Öl am Boden des Gefäßes ansammelt. Zedernholz-, Kopaivabalsam-, Gurjunbalsamöl sowie auch Terpentinöl sind ziemlich schwer in Alkohol löslich und machen sich durch diese Eigenschaft bemerkbar, wenn sie anderen leichter löslichen Ölen in betrügerischer Absicht zugesetzt sind.

Erstarrungspunkt. Der im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 49) zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von ätherischen Ölen (z. B. Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl) benutzte Apparat ist dem bekannten Beckmannschen Apparate zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrier-

---

[1]) Vgl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

punktserniedrigung nachgebildet und hat die aus Fig. 146 ersichtliche Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr C und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, ca. 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingeteilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten.

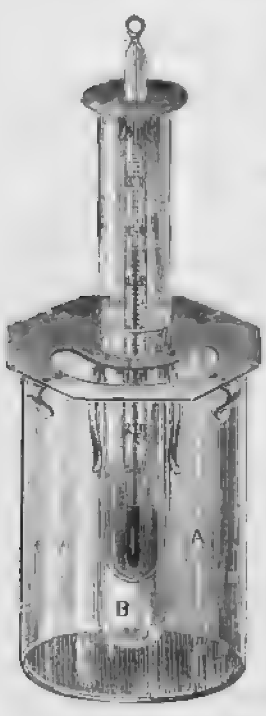


Fig. 146.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man bei Anis- und Sternanisöl das Batterieglas mit kaltem Wasser und Eisstücken, bei Fenchelöl aber mit einer aus Eis- und Kochsalz hergestellten Kältemischung. Dann gießt man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Öle, daß es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Öl vor Erschütterungen, die vorzeitiges Erstarren hervorbringen würden, zu schützen. Ist das Thermometer etwa 5° unter den Erstarrungspunkt, also bei Anisöl auf + 12°, bei Sternanisöl auf + 10°, bei Fenchelöl auf + 3° gesunken, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer an der Gefäßwand die Kristallisation einzuleiten. Sollte das auf diese Weise nicht gelingen, so bringt man ein Kriställchen von erstarrtem Öl oder etwas festes Anethol in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Öles nennt.

Steht ein solcher Apparat nicht zur Verfügung, so kann, wenn die Menge des zu untersuchenden Öles nicht zu klein ist, d. h. mindestens 100 g beträgt, die Bestimmung in einer gewöhnlichen Flasche, die durch Einstellen in ein Kältegemisch abgekühlt wird, ausgeführt werden. Die Resultate stimmen mit den in dem oben beschriebenen Apparate erhaltenen gut überein.

Fraktionierte Destillation. Die fraktionierte Destillation wird angewandt, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Bestandteil eines Öles zu isolieren oder einzelne Anteile voneinander zu trennen. Zur wissenschaftlichen Untersuchung ist eine sehr oft wiederholte Fraktio-

nierung mit komplizierten Fraktionsaufsätzen erforderlich, um eine, mitunter noch recht unvollkommene, Trennung der verschieden siedenden Bestandteile herbeizuführen. Bei der Prüfung auf Verfälschung dient die fraktionierte Destillation häufig zu Isolierung von Verfälschungsmitteln wie Alkohol, Petroleum, Terpentinöl und anderen. Zitronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden auf Terpentinöl geprüft, indem man von dem Öle 10 oder 50 Proz. abdestilliert, um aus dem Drehungsvermögen des Destillates eine etwaige Verfälschung zu ermitteln. Will man hierbei übereinstimmende Resultate erhalten, so müssen stets Destillationskölbchen von gleicher Größe benutzt werden, in denen die Fraktionierung so ausgeführt wird, daß das Destillat Tropfen für Tropfen niederfällt.

Der bei der Prüfung der genannten drei Öle im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 46) angewandte Ladenburgsche Fraktionskolben hat die aus Fig. 147 ersichtliche Form und Größe.

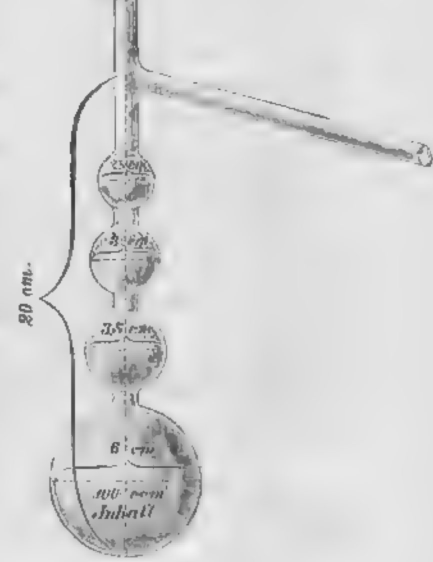


Fig. 147.

Die Siedepunktsangaben dieses Abschnittes beziehen sich auf Bestimmungen, bei denen sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf befindet.

Chemische Untersuchungsmethoden.

Bestimmung des Gehalts an Estern durch Verseifen.

Die Ester der Alkohole $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ gehören wegen ihres Wohlgeruches zu den wertvollsten Bestandteilen der ätherischen Öle. Linalylacetat ist der Hauptgeruchsträger des Bergamottöles, des Petitgrain- und des Lavendelöles, Bornylacetat verleiht den Fichtennadelölen ihr charakteristisches Aroma, Menthylacetat findet sich im Pfefferminzöl und so weiter. Alle diese Ester lassen sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen und quantitativ bestimmen, und zwar in derselben Weise, wie dies bei der Analyse der Fette gebräuchlich ist.

Man unterscheidet Säurezahl (S.-Z.), Esterzahl (E.-Z.) und Verseifungszahl (V.-Z.). Die Säurezahl drückt aus, wie viel mg KOH notwendig sind, um die in 1 g Öl enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Die Esterzahl gibt das zur Verseifung des in 1 g Öl enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Mit Verseifungszahl bezeichnet man die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Da die

ätherischen Öle gewöhnlich nur sehr wenig freie Säure enthalten, so kann man diese im allgemeinen vernachlässigen.

Die Verseifung führt man in einem 100 ccm enthaltenden weithalsigen Kölbchen aus Kaliglas aus. Ein etwa 1 m langes, durch einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflußkühler. In ein solches Kölbchen wiegt man etwa 2 g Öl auf 1 cg genau ab und fügt 10—20 ccm[1]) alkoholische Halbnormal-Kalilauge hinzu. Zuvor hat man das mit etwas alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzte Öl auf freie Säure geprüft. Man erhitzt das Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr eine halbe bis eine Stunde[2]) auf dem Dampfbade, verdünnt nach dem Erkalten den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und titriert den Überschuß von Lauge mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück.

Um aus der gefundenen Verseifungszahl den Gehalt eines Öles an Linalyl-, Geranyl- oder Bornylacetat ($C_{10}H_{17}OCH_3CO$, Mol.-Gew. 196) zu berechnen, wendet man folgende Gleichung an: $\frac{196 \times \text{V.-Z.}}{560} = \text{Proz. Ester.}$

Bei den Essigestern von Alkoholen der Formel $C_{10}H_{19}OCH_3O$ (Mol.-Gew. 198) wie Menthol, Citronellol usw. ist der Estergehalt in Prozenten ausgedrückt $= \frac{198 \times \text{V.-Z.}}{560}$.

Um den Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ (Mol.-Gew. 154), $C_{10}H_{20}O$ (Mol.-Gew. 156) und $C_{15}H_{24}O$ (Mol.-Gew. 220) zu finden, dienen die Formeln:

$$\frac{154 \times \text{V.-Z.}}{560}, \quad \frac{156 \times \text{V.-Z.}}{560} \quad \text{und} \quad \frac{222 \times \text{V.-Z.}}{560}.$$

Bestimmung des Gehalts an freien Alkoholen durch Acetylieren.

Die als Ester in ätherischen Ölen vorkommenden Alkohole $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ und $C_{15}H_{24}O$ sind auch häufig im freien Zustande anzutreffen, z. B. Borneol, Geraniol, Terpineol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol, Santalol. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäureestern umsetzen:

$$C_{10}H_{18}O + (CH_3CO)_2O = C_{10}H_{17}OCH_3CO + CH_3COOH.$$

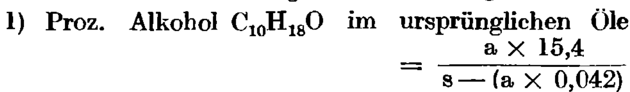
Quantitativ erfolgt diese Umwandlung nur bei Borneol, Geraniol, Menthol, Citronellol und Santalol. Linalool und Terpineol werden jedoch beim Kochen mit Acetanhydrid teilweise unter Wasserabspaltung zersetzt. Zur quantitativen Acetylierung (Bericht von

[1]) In den meisten Fällen genügen 10 ccm, bei einigen Ölen mit hohem Estergehalt wie beispielsweise Römisch Kamillen- oder Wintergrünöl muß man 30 ccm nehmen.

[2]) Um Menthyl- und Bornylisovalerianat vollständig zu verseifen, muß mit einem ziemlichen Überschuß an Alkali 2—3 Stunden gekocht werden.

Schimmel & Co., Oktober 1894, 65) werden 10 ccm des Öles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von ca. 2 g trocknem Natriumacetat in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 148) 1 Stunde im gleichmäßigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt unter mehrmaligem Umschütteln ¼ Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet darauf das Öl im Scheidetrichter ab und wäscht so lange mit Wasser oder besser Kochsalzlösung nach, bis die Reaktion neutral ist.

Von dem mit wasserfreiem schwefelsauren Natron getrockneten acetylierten Öle werden 2 g nach dem auf Seite 904 beschriebenen Verfahren verseift. Die der Esterzahl entsprechende Menge des im ursprünglichen Öle enthaltenen Alkohols berechnet man nach folgenden Gleichungen:



1) Proz. Alkohol $C_{10}H_{18}O$ im ursprünglichen Öle $= \frac{a \times 15,4}{s - (a \times 0,042)}$

Fig. 148.

2) Proz. Alkohol $C_{10}H_{20}O$ im ursprünglichen Öle $= \frac{a \times 15,6}{s - (a \times 0,042)}$

3) „ „ $C_{15}H_{24}O$ „ „ „ $= \frac{a \times 22,0}{s - (a \times 0,042)}$

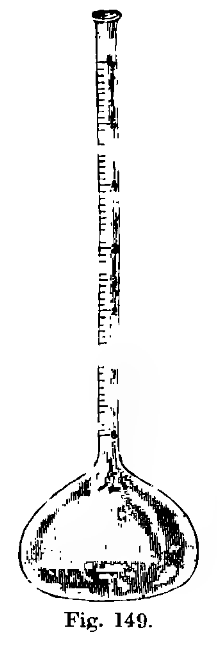
In diesen Formeln bezeichnet a die Anzahl der verbrauchten ccm Normalkalilauge, s die Menge des zur Verseifung verwandten acetylierten Öles in Grammen.

Aldehydbestimmung durch die Bisulfitmethode von Schimmel & Co.

Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft einiger Aldehyde, mit Natriumbisulfit wasserlösliche Verbindungen einzugehen. Schüttelt man aldehydreiche Öle wie Kassiaöl, Ceylonzimtöl (Zimtaldehyd) oder Lemongrasöl (Citral) mit heißer konzentrierter Natrumbisulfitlösung durch, so geht der gesamte Aldehyd in die wäßrige Lösung, während die übrigen Anteile des Öles als wasserunlösliche Schicht obenauf schwimmen. Die Volumenabnahme, die das Öl bei diesem Prozeß erlitten hat, entspricht seinem Gehalt an Aldehyd.

Zur Bestimmung (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1890 12) verwendet man ein besonderes Glaskölbchen (Kassiakölbchen, Aldehydkölbchen, Fig. 149) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Der Hals faßt etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

In dieses Kölbchen mißt man mit einer Pipette genau 10 ccm Öl ab, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30 proz. Lösung von Natriumbisulfit (saures schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um und setzt es in ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade und häufigem Umschütteln so viel Bisulfitlösung hinzu, bis das Kölbchen zu stark drei Vierteln gefüllt ist. Dann erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, bis keine festen Partikelchen mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung mit einem klaren Öl überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist.


Fig. 149.

Nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen mit Bisulfitlösung auf, so daß das Öl in den Hals steigt, und die untere Grenze der Ölschicht genau mit dem Nullpunkte der Skala auf dem Flaschenhalse abschneidet. Die Anzahl ccm der nicht aldehydischen Bestandteile liest man auf der Skala ab und findet durch Subtraktion von 10 den Aldehydgehalt.

Nach diesem Verfahren läßt sich der Gehalt nur bei solchen Ölen genauer bestimmen, die relativ reich an Aldehyd sind, wie Kassiaöl, Zimtöl und Lemongrasöl. Ganz unzureichend ist aber diese Bestimmung bei Zitronenöl, das nur geringe Mengen (5—8 Proz.) Aldehyde enthält.

Bestimmung von Aldehyden und Ketonen mit neutralem Sulfit nach Burgess. (Sulfitmethode.)

An Stelle von saurem Sulfit kann man auch neutrales Sulfit zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde Citral und Zimtaldehyd im Kassiakölbchen anwenden. Auf dieselbe Weise lassen sich sogar die Ketone Carvon und Pulegon bestimmen, was nach dem oben beschriebenen Verfahren nicht möglich ist.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: 5 ccm Öl werden in einem Kassiakölbchen mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung zusammengebracht und das Gemisch nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung im Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure (1 : 5) oder mit Natriumbicarbonat neutralisiert, bis bei weiterem Erwärmen keine Rötung mehr eintritt. Hierauf wird das Öl durch Nachfüllen von Wasser in den Kolbenhals gebracht und sein Volumen nach dem Erkalten genau abgelesen. Durch Multiplikation der absorbierten Ölmenge mit 20 ergibt sich der Prozentgehalt an Aldehyd oder Keton.

Sadtler (Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 303; 1904) hat vorgeschlagen, die bei der Einwirkung der Aldehyde oder Ketone frei werdende Menge NaOH, unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator, titrimetrisch zu bestimmen und daraus den Gehalt an Aldehyd oder Keton zu berechnen. In der Praxis ist dies Verfahren aber an der Unmöglichkeit, die Endreaktion scharf zu erkennen, gescheitert.

Phenolbestimmung.

Zur annähernd genauen Bestimmung schüttelt man ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Öles mit dünner (höchstens 5proz.) Natronlauge aus. Die Volumverminderung des Öles zeigt dann die Menge der vorhandenen Phenole an. Zu dem Zwecke wird eine 60 ccm haltende Bürette bis zu dem den zehnten Kubikzentimeter bezeichnenden Teilstrich mit 5proz. Natronlauge angefüllt. Dann schichtet man 10 ccm des zu untersuchenden Öles darüber, verschließt die Bürette mit einem gut passenden Kork, schüttelt kräftig um und läßt 12—24 Stunden stehen. Etwa an den Glaswänden haftende Ölteilchen löst man durch Klopfen und Drehen der Bürette. Ist die Laugenschicht klar geworden, so liest man die Menge der nicht aus Phenolen bestehenden Bestandteile an der Skala ab.

Statt einer Bürette kann man auch das auf der vorigen Seite abgebildete Kassiakölbchen zu den Phenolbestimmungen benutzen.

Nachweis von Spiritus.

Auf die bei ätherischen Ölen häufig vorkommende Verfälschung mit Spiritus wird man zuerst durch die Erniedrigung des spezifischen Gewichts aufmerksam.

In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Öles bleiben nicht, wie es bei reinen Ölen der Fall ist, klar und durchsichtig, sondern sie erscheinen undurchsichtig und milchig getrübt.

Um den Alkohol zu trennen und zu identifizieren, erhitzt man das verdächtige Öl bis zum beginnenden Sieden, fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagenzglase auf und filtriert, um mitübergerissene Öltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter. Nachdem das Filtrat mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, versetzt man es nach dem Erwärmen auf 50—60° bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kryställchen von Jodoform ab. Zu berücksichtigen ist, daß auch Aceton, Essigäther sowie niedere Aldehyde unter den gleichen Bedingungen die Jodoformreaktion geben.

Schüttelt man in einem graduierten Zylinder ein abgemessenes Quantum eines spiritushaltigen Öles mit Wasser durch, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des anwesenden Spiritus. Aus dem Wasser kann man den Alkohol durch Destillation absondern und in der oben beschriebenen Weise kennzeichnen.

Der Alkoholgehalt eines verfälschten Öles läßt sich auch durch Vergleich der spezifischen Gewichte des Öles, vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser, ermitteln.

Nachweis von fettem Öl.

Gibt ein ätherisches Öl selbst mit größeren Mengen 90 proz. Alkohols keine klare Lösung, und hinterläßt es beim Verdunsten auf Schreibpapier einen dauernden Fettflecken, so kann man ziemlich sicher auf eine Verfälschung mit fettem Öl schließen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß besonders die durch Pressung gewonnenen Agrumenöle, z. B. Bergamott-, Zitronen- und Pomeranzenöl, auf Papier ähnliche dauernde Flecken hervorrufen; diese Öle sind aber löslich in 90 proz. Alkohol, und der Flecken rührt nicht von fettem Öle her. Zum Nachweis des fetten Öles destilliert man das flüchtige Öl mit Wasserdampf, den man hindurchleitet, ab oder verdunstet es in einem Schälchen auf dem Wasserbade. Der Rückstand ist, wenn er aus Fett besteht, unlöslich in 70- und 90 proz. Alkohol (nur Rizinusöl ist löslich in 90 proz. Alkohol, unlöslich jedoch in 70 proz.); er entwickelt, wenn er mit Kaliumbisulfat im Reagenzrohre erhitzt wird, stechende Dämpfe von Akrolein, läßt sich mit alkoholischer Kalilauge verseifen und liefert eine zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahl.

Nachweis von Mineralöl.

Petroleum, Mineralöl oder Mineralölfraktionen sind selbst im stärksten Alkohol so gut wie unlöslich, weshalb sie in ätherischen Ölen leicht zu entdecken sind. Das anfangs trübe Gemisch eines mit Mineralöl verfälschten ätherischen Öles mit 90 proz. Alkohol klärt sich schnell beim Stehen, und das abgeschiedene Mineralöl schwimmt als ölige Schicht auf dem Spiritus. Das mit Alkohol wiederholt ausgewaschene Mineralöl wird als solches durch seine Beständigkeit gegen Kalilauge sowie gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure erkannt.

Nachweis von Terpentinöl.

Die häufigste, bei ätherischen Ölen beobachtete Verfälschung besteht in einem Zusatz von Terpentinöl. Der Nachweis wird bei solchen Ölen, die im reinen Zustande kein Pinen — den Hauptbestandteil des Terpentinöles — enthalten, dadurch geführt, daß man diesen Kohlenwasserstoff durch oft wiederholte fraktionierte Destillation isoliert, indem man die um 160° siedenden Anteile getrennt auffängt und durch charakteristische Derivate identifiziert. Hierzu sind besonders geeignet das Nitrosochlorid und die daraus dargestellten Basen Pinennitrolbenzylamin oder -piperidin.

Nach der Vorschrift von Wallach (Liebigs Annalen **245**, 251; 1888 und **253**, 251; 1889) werden je 50 g der betreffenden Fraktion, Eisessig und Äthylnitrit (oder Amylnitrit) durch eine Kältemischung gut abgekühlt und in das Gemenge nach und nach 15 ccm rohe (33 proz.)

Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald kristallinisch ab; durch Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe und Auswaschen mit kaltem Alkohol wird es genügend rein erhalten, um weiter verarbeitet zu werden. Ein Teil des Nitrosochlorids wird mit Kalilauge verseift und in das bei 132° schmelzende Nitrosopinen (Wallach und Lorentz, Liebigs Annalen 258, 198; 1891) übergeführt. Zu einem andern Teil setzt man eine überschüssige alkoholische Lösung von Benzylamin oder Piperidin (Wallach, Liebigs Annalen 245, 253; 1888 252, 130; 1889), erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118—119°, der des Pinennitrolbenzylamins bei 122—123°.

Bei ätherischen Ölen, die Pinen als natürlichen Bestandteil enthalten, wird die Verfälschung mit Terpentinöl durch die Veränderung der physikalischen Konstanten wie spezifisches Gewicht, Löslichkeit und Drehungsvermögen erkannt. In bezug auf das optische Verhalten ist zu beachten, daß es sowohl rechts- wie linksdrehendes Terpentinöl gibt.

Konstanten und Eigenschaften einer Anzahl der für Handel und Industrie wichtigeren[1]) ätherischen Öle.

Anisöl. Aus den Früchten von Pimpinella Anisum L. $d_{20°}$ 0,980—0,990; α_D links, bis — 1° 50′ (mit Fenchelöl oder Fenchelstearopten versetztes Öl dreht rechts); löslich in 1½—3 Vol. 90 (Vol.)proz. Alkohols; Erstarrungspunkt (siehe S. 901) + 17 bis + 19°. Bei mangelhafter Aufbewahrung sinkt der Erstarrungspunkt bis unter 0°; gleichzeitig wird das Öl durch Bildung von Anisaldehyd schwerer als Wasser.

Anethol, $C_{10}H_{12}O$. $d_{25°}$ 0,984—0,986; α_D + — 0°; $n_{D25°}$ 1,559 bis 1,561; Erstarrungspunkt 21—22°; Schmelzpunkt 22,5—23,°; Siedepunkt (760 mm) 233—234°; löslich in 2—3 Vol. 90 proz. Alkohols.

Bayöl. Aus den Blättern von Myrcia acris Wight. $d_{15°}$ 0,965—0,985; α_D links, bis — 3°. Meist nicht klar löslich in 90 proz. Alkohol. Eugenolgehalt 40—70 Proz. Die Bestimmung des Eugenols geschieht auf die unter Nelkenöl angegebene Weise.

Bergamottöl. Das aus den Fruchtschalen von Citrus Bergamia Risso gepreßte Öl. Farbe grün oder gelbbraun; $d_{15°}$ 0,881—0,886; α_D + 8 bis + 24°; löslich in ½ und mehr Vol. 90 proz. Alkohols. Gehalt an Linalylacetat (s. S. 903) 35—45 Proz.; Verdampfungsrückstand 5—6 Proz. Zu seiner Bestimmung wägt man etwa 5 g Öl (auf 1 cg genau) in einem Glasschälchen ab, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Zurückbleibende den Geruch nach Bergamottöl vollständig verloren hat, und wägt das vorher tarierte Schälchen nach dem Erkalten mit dem

[1]) Da es nicht angängig ist, alle ätherischen Öle hier aufzuführen, so muß auf das ausführliche Werk (dessen zweite Auflage vorbereitet wird) „Die ätherischen Öle" von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Berlin, Julius Springer, 1899 verwiesen werden. Dort finden sich auch nähere Angaben über Herkunft, Gewinnung, Zusammensetzung, Handelssorten usw.

Rückstande. Dieser beträgt mehr als 6 Proz., wenn fettes Öl zugegen ist. Rektifiziertes Bergamottöl ist farblos und ist ohne nennenswerten Rückstand flüchtig.

Bittermandelöl. Aus den vom fetten Öle befreiten bitteren Mandeln von Prunus Amygdalus Stokes oder Aprikosenkernen von Prunus Armeniaca L. durch Gärung und darauf folgende Destillation.

Blausäurehaltiges Bittermandelöl. d_{15^0} 1,045—1,070, bei starkem Blausäuregehalt ist das spezifische Gewicht höher; α_D inaktiv oder fast inaktiv; löslich in 1—2 Vol. 70 proz. Alkohols.

Blausäurefreies Bittermandelöl. d_{15^0} 1,050—1,055; Siedepunkt 179°. Zur Unterscheidung des blausäurefreien Bittermandelöles von blausäurehaltigem werden 10—15 Tropfen des betreffenden Öles mit 2—3 Tropfen ca. 30prozentiger oder einer entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Hinzufügen einiger Tropfen oxydhaltiger Ferrosulfatlösung schüttelt man abermals um und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich der Eisenoxyduloxydniederschlag löst, und bei Gegenwart von Blausäure die charakteristische blaue Fällung von Berlinerblau eintritt.

Für die quantitative Blausäurebestimmung in ätherischen Ölen sind verschiedene maßanalytische Methoden vorgeschlagen worden, die aber teilweise recht schlechte Resultate liefern. Am meisten bewährt hat sich das folgende gewichtsanalytische Verfahren: Man wägt ca. 1 g Öl genau ab, löst es in der 10—20fachen Menge Alkohols und fügt 10 g chlorfreier alkoholischer Ammoniaklösung zu. Nach kurzem Stehen setzt man eine wäßrige Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, sammelt man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Der so erhaltene Silberniederschlag enthält die gesamte in dem Öle enthaltene Blausäure, während ohne die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak, durch die das Phenyloxyacetonitril erst aufgeschlossen wird, nur ein Teil der Blausäure bestimmt würde.

Die Berechnung geschieht nach der Gleichung:

$$\underset{(AgCN)}{134} : \underset{CNH}{27} = \text{gefundene Menge AgCN} : x.$$

Nachweis von Chlor. Bei der Darstellung des künstlichen Bittermandelöles oder Benzaldehyds aus Benzylchlorid oder Benzylidenchlorid gelangen stets größere oder kleinere Mengen gechlorter Produkte hinein. Da der künstliche Benzaldehyd vielfach zum Verfälschen des echten Bittermandelöles verwendet wird, so kann man seine Gegenwart durch den Nachweis von Chlor dartun. Ebenso ist auch der synthetisch dargestellte Zimtaldehyd manchmal chlorhaltig, und die Auffindung von Chlor im Zimtöl würde eine Verfälschung mit dem künstlichen Aldehyd beweisen. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß gegenwärtig auch synthetischer, chlorfreier Benz- und Zimtaldehyd im Handel sind.

Zum Chlornachweis wird ein 5 × 6 cm großes, fidibusartig zusammengefaltetes Stückchen Filtrierpapier mit dem zu untersuchenden Öl getränkt und der Überschuß an Öl durch zweimaliges kurzes Schwenken mit der Hand abgeschleudert. Das so präparierte Papier wird in eine kleine Porzellanschale, die in einer größeren von etwa 20 cm Durchmesser steht, gebracht und angezündet. Dann wird schnell ein bereitgehaltenes, etwa 2 l fassendes, innen mit destilliertem Wasser befeuchtetes Becherglas darübergestürzt. Die Verbrennungsgase schlagen sich an den feuchten Wänden des Becherglases nieder und werden mit 10 ccm destillierten Wassers auf ein Filter gespült. Das Filtrat darf nach Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung, noch viel weniger aber einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Echtes, d. h. auf natürlichem Wege aus Mandeln oder Pfirsichkernen destilliertes Öl gibt niemals eine Chlorreaktion.

Diese Prüfungsmethode hat sich als untrüglich erwiesen. Der Sicherheit wegen mache man bei jeder Begutachtung die Gegenprobe mit reinem Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefäße nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind.

Eucalyptus-Globulusöl. Aus den Blättern von Eucalyptus Globulus Labill. d_{15° 0,930—0,910; α_D + 1 bis + 15°; löslich in 2—4 Vol. 70 proz. Alkohols. Auf Verfälschung mit dem minderwertigen (linksdrehenden), fast ganz aus Phellandren, $C_{10}H_{16}$, bestehenden Öl von Eucalyptus amygdalina Labill. prüft man, indem man in einem Reagenzglase das mit dem doppelten Vol. Petroläther verdünnte Öl mit einer konzentrierten wäßrigen Auflösung von Natriumnitrit versetzt. Fügt man nun Essigsäure in kleinen Portionen hinzu, so bilden sich bei Gegenwart von Phellandren flockige Ausscheidungen von Phellandrennitrit.

Um das Cineol, den wichtigsten Bestandteil des Eucalyptusöles, quantitativ zu bestimmen (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1907, 31; April 1908, 44; Chem.-Ztg. 32, 109; 1908), werden 100 ccm Öl in dem auf S. 903 beschriebenen Fraktionskolben von Ladenburg in der Weise destilliert, daß in der Sekunde etwa ein Tropfen übergeht. In der zwischen 170 und 190° siedenden Fraktion bestimmt man, nachdem man sie mit dem gleichen Volumen Terpentinöl verdünnt hat, den Cineolgehalt auf folgende Weise: 10 ccm des Gemisches aus Fraktion und Terpentinöl werden in einem 100 ccm fassenden Kassiakölbchen (S. 906) mit soviel 50 proz. Resorcinlösung versetzt, daß das Kölbchen zu etwa $^4/_5$ gefüllt ist. Die Mischung wird 5 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt, worauf die nicht in Reaktion getretenen Ölanteile durch Nachfüllen mit Resorcinlösung in den Kolbenhals gebracht werden. Man liest ihr Volumen ab, sobald sich die Flüssigkeit völlig oder nahezu völlig geklärt hat, was meist erst nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall ist. Etwa noch an den Gefäßwandungen haftende Öltropfen bringt man durch häufiges Drehen und Beklopfen des Kölbchens an die Oberfläche und verrechnet dann den abgelesenen Cineolgehalt auf das ursprüngliche Öl und erfährt so den Gehalt in Volumprozenten. Bei guten Globulusölen beträgt der Cineolgehalt 55—80 Proz.

Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Cineols, mit Resorcin ein in Wasser lösliches Additionsprodukt zu bilden.

Eucalyptol, Cineol, $C_{10}H_{18}O$. d_{15° 0,928—0,930; α_D + — 0°; Siedepunkt 176—177°; $n_{D_{20^\circ}}$ 1,458; Schmelzpunkt — 1°.

Fenchelöl. Aus den Früchten von Foeniculum vulgare Gaertn. d_{15° 0,965—0,977; α_D + 12 bis + 18°, selten höher; löslich in 5—8 Vol. 80 proz. (event. mit Trübung) und in 1 Vol. 90 proz. Alkohols. Erstarrungspunkt (siehe S. 901) nicht unterhalb + 5°.

Geraniumöl. Aus den Blättern verschiedener Pelargoniumarten. (Palmarosaöl wird fälschlich auch als türkisches oder indisches Geraniumöl bezeichnet.) d_{15° 0,890—0,907; α_D — 6 bis — 16°. S.-Z. 3—12; E.-Z. 42—78; löslich in 3 Vol. 70 proz. Alkohols (event. unter Paraffinabscheidung).

Kassiaöl. Chinesisches Zimtöl. Aus den Blättern des chinesischen Zimtstrauches, Cinnamonum Cassia Bl. d_{15° 1,055—1,070; inaktiv oder schwach links- oder rechtsdrehend; löslich in 2—3 Vol. 70 proz. Alkohols und mehr, meist mit Opaleszenz. Zimtaldehydgehalt (s. S. 905) 75—90 Proz. Der bei der Destillation in einem mit niedrig angeschmolzenem Rohr versehenen Fraktionskölbchen verbleibende Rückstand beträgt 6—8, höchstens 10 Proz. Er muß breiartig, darf aber nicht hart und spröde sein, was der Fall ist, wenn das Öl mit Kolophonium verfälscht war. Diesen Zusatz kann man auch folgendermaßen nachweisen: Man setzt zu einer Lösung von 1 Vol. Kassiaöl in 3 Vol. 70 proz. Alkohols tropfenweise bis zu ½ Vol. einer bei Zimmertemperatur gesättigten, frisch bereiteten Lösung von Bleiacetat in 70 proz. Alkohol hinzu. Ein hierbei entstehender Niederschlag ist auf zugesetztes Kolophonium zurückzuführen.

Kümmelöl. Aus den Früchten von Carum Carvi L. d_{15° 0,907—0,915; α_D + 70 bis 80°; löslich in 3—10 Vol. 80 proz. oder 1 Vol. 90 proz. Alkohols. Carvongehalt (bestimmt nach der auf S. 906 beschriebenen Sulfitmethode) 50—60 Proz.

Carvol, Carvon, $C_{10}H_{14}O$. (das Kümmelöl des Deutschen Arzneibuchs IV.) d_{15° 0,964—0,966; Sdp. 229—230°; α_D + 57 bis + 60°; löslich in 16—20 Vol. 50 proz. Alkohols bei 20° C oder in ½—2 Vol. 70 proz. Alkohols; $n_{D_{20^\circ}}$ 1,497—1,500.

Lavendelöl. Aus den Blüten von Lavandula officinalis Chaix. d_{15° 0,883—0,895; α_D — 3 bis — 9°; löslich in 3 Vol. 70 proz. Alkohols; Gehalt an Linalylacetat 30—55 Proz und mehr (Bestimmung s. S. 903).

Die steueramtliche Vorschrift zur Untersuchung des als Denaturierungsmittel zu verwendenden Lavendelöls, die jedoch nicht hinreicht, verfälschte Öle von reinen zu unterscheiden, lautet: Die Dichte des Lavendelöls soll bei 15° zwischen 0,880 und 0,900 liegen; 10 ccm Lavendelöl sollen bei 20° in 30 ccm Branntwein von 63 Gewichtsprozent klar löslich sein.

Lemongrasöl. Aus dem Kraute von Cymbopogon flexuosus Stapf. d_{15° 0,895—0,905; α_D rechts oder links + 1° bis — 5°; löslich in 2—3 Vol. 70 proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz zuweilen leichte

Trübung. Citralgehalt, bestimmt nach der Bisulfitmethode (S. 905), 70—85 Proz., nach der Sulfitmethode (S. 906) 65—80 Proz. Bei Gutachten ist anzugeben, nach welcher Methode das Citral bestimmt wurde.

Citral, $C_{10}H_{16}O$. d_{15° 0,892—0,895; α_D + — 0°; $n_{D_{20^\circ}}$ 1,4880 bis 1,4886; Siedepunkt 228—229°.

Linaloeöl. Aus dem Holze verschiedener Arten der Gattung. Bursera. d_{15° 0,875—0,890; α_D — 3 bis — 5°, seltener rechtsdrehend, + 3 bis + 8°; V.-Z. 1—25; löslich in 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

Muskatnußöl. Destillat der Muskatnüsse von Myristica fragrans Houtt. d_{15° 0,870—0,925; α_D + 7 bis + 30°; löslich in 1 bis 3 Vol. 90 proz. Alkohols.

Nelkenöl. Aus den getrockneten Blütenknospen des Nelkenbaumes, Eugenia caryophyllata Thunb. d_{15° 1,044—1,070; α_D bis — 1° 15′; löslich in 1—2 Vol. 70 proz. Alkohols. Eugenolgehalt 80—90 und mehr Proz.

Nelkenstielöl wird aus den Nelkenstielen destilliert. d_{15° 1,040—1,065; Drehung und Löslichkeit wie bei Nelkenöl. Eugenolgehalt 85—95 Proz.

Die Bestimmung des Eugenols geschieht entweder mit 3 proz. Natronlauge im Kassiakölbchen (Fig. 149 S. 906) oder nach dem verbesserten Thomsschen Verfahren (Archiv der Pharmazie **241**, 592; 1903), welches erlaubt, auch das als Ester im Öl enthaltene Eugenol mit zu bestimmen.

5 g Nelkenöl werden mit 20 g Natronlauge (15 proz.) übergossen und auf dem Wasserbade ½ Stunde lang erwärmt. Auf der Flüssigkeit scheidet sich alsbald die Sesquiterpenschicht ab. Der Inhalt des Becherglases wird noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr gegeben und die sich gut und bald absetzende warme Eugenol-Natronlösung in das Becherglas zurückgegeben. Das im Scheidetrichter zurückbleibende Sesquiterpen wäscht man zweimal mit je 5 ccm Natronlauge (15 proz.) und vereinigt diese mit der Eugenol-Natronlösung.

Hierauf gibt man zu letzterer 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich unter starker Erwärmung die Bildung des Benzoyleugenols sogleich vollzieht. Die letzten Anteile unangegriffenen Benzoylchlorids zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man die über dem erstarrten Ester befindliche Flüssigkeit ab, spült mit 50 ccm Wasser die etwa auf das Filter gelangten Kriställchen und erwärmt, bis der Kristallkuchen wieder ölförmig geworden ist. Man läßt nach sanftem Umschütteln abermals erkalten, filtriert die überstehende klare Flüssigkeit ab und wäscht in gleicher Weise noch zweimal mit je 50 ccm Wasser den wieder geschmolzenen Kuchen aus. Das noch feuchte Benzoyleugenol wird sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist; das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird so lange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in kleinkristallinischer Form auskristallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt

sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Zylinder laufen. Es können bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Kristallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit soviel Alkohol von 90 Gewichtsprozent nach, daß das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° ausgetrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90 proz. Alkohols werden bei 17° 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.

Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoesäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5g), und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöles an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67\,.\,b}\,.$$

Diese Formel resultiert aus den beiden Gleichungen:

$$\underset{\text{(Benzoyleugenol)}}{268} : \underset{\text{(Eugenol)}}{164} = (a + 0{,}55) : \text{Gefundene Menge Eugenol}$$

$$\text{Eugenol} = \frac{164\,.\,(a + 0{,}55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164\,.\,(a + 0{,}55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{1{,}64\,(a + 0{,}55)\,.\,100}{268\,.\,b} = \frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67\,.\,b}\,.$$

Orangenblütenöl. Neroliöl. Destillat der Blüten der bitteren Orange, Citrus Bigaradia Risso. d_{15° 0,870—0,880; α_D + 1° 30′ bis + 8°; löslich in 1—2 Vol. 80 proz. Alkohols, beim weiteren Zusatz des Lösungsmittels tritt meist Trübung infolge von Paraffinabscheidung ein; V.-Z. 24—55.

Palmarosaöl. (Fälschlich auch indisches oder türkisches Geraniumöl gennannt.) Aus dem Kraute von Cymbopogon Martini Stapf. d_{15° 0,888—0,900; α_D schwach rechts- oder linksdrehend + 6° bis — 2° 30′; löslich in 1,5—3 Vol. 70 proz. Alkohols; V.-Z. 14—46; V.-Z. nach dem Acetylieren nicht unter 225.

Patchouliöl. Aus den Blättern von Pogostemon Patchouli Pellet. d_{15° 0,970—0,995; α_D — 50 bis — 68°; löslich in 1 Vol. 90 proz. Alkohols.

Pfefferminzöl. Aus dem Kraute von Mentha piperita L. Man unterscheidet verschiedene Handelssorten, von denen das englische, das amerikanische und das japanische die wichtigsten sind.

Englisches oder Mitcham-Pfefferminzöl. d_{15° 0,900—0,910; α_D — 22 bis — 33°; löslich in 3—5 Vol. 70 proz. Alkohols; Gehalt an Estermenthol (d. h. Gehalt an vorhandenem veresterten Menthol, be-

rechnet als Menthylacetat, $C_{10}H_{19}OCH_3CO$) 4—12 Proz. = V.-Z. 14—41; Gesamtmenthol (freies + verestertes Menthol) 50—63 Proz. = V.-Z. nach dem Acetylieren 164—194.

Amerikanisches Pfefferminzöl. d_{15° 0,900—0,920; α_D — 18 bis — 33°. Einige Öle lösen sich erst in ½ und mehr Vol. 90 proz., andere schon in 4—5 Vol. 70 proz. Alkohols. Estermenthol 3—10 Proz. (V.-Z. 10—36), Gesamtmenthol 50—61 Proz. (V.-Z. nach dem Acetylieren 158—188).

Japanisches Pfefferminzöl. Normales Öl ist eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste, mit Krystallen von Menthol durchsetzte Masse. Im Handel finden sich meist Öle, denen ein Teil des Menthols entzogen ist, und die in bezug auf Dichte, Drehungsvermögen und Mentholgehalt außerordentlich variieren. Die Unterscheidung der einzelnen Pfefferminzsorten durch die physikalische und chemische Untersuchung ist sehr schwer, unmöglich, wenn Gemische verschiedener Öle vorliegen.

Pomeranzenöl, bitter. Aus den Fruchtschalen der bitteren Pomeranze, Citrus Bigaradia Risso, gepreßtes Öl. d_{15° 0,853—0,857; α_D + 90 bis + 93° bei 20° C. Nicht klar löslich in 90 proz. Alkohol. Abdampfrückstand (siehe unter Bergamottöl) 3—5 Proz.

Pomeranzenöl, süß. Aus den Fruchtschalen der süßen Pomeranze oder Apfelsine, Citrus Aurantium Risso, gepreßtes Öl. d_{15° 0,848 bis 0,853; α_D + 95° 30′ bis + 98° bei 20 ° C. Nicht klar löslich in 90 proz. Alkohol. Abdampfrückstand 2—4 Proz.

Rosenöl. Aus den Blüten von Rosa damascena Miller. d_{30° 0,849—0,862; α_D — 1° 30′ bis — 3°. Wegen seines Paraffingehaltes gibt das Öl mit 90proz. Alkohol keine klaren Lösungen; S.-Z. 0,5—3,0; E.-Z. 8—16; Gesamtgeraniolgehalt (Geraniol + Citronellol) 66—75 Proz. (siehe S. 904). Erstarrungspunkt (d. h. der Punkt, an dem das Öl beim langsamen Abkühlen beginnt, Stearopten (Paraffin) abzuscheiden) + 19 bis + 23,5°. Um den Erstarrungspunkt des Rosenöles zu bestimmen, bringt man 10 ccm Öl in ein Reagenzglas von 15 mm Weite, taucht in das Öl ein Thermometer so ein, daß es, ohne die Wand zu berühren, frei schwebt. Nachdem man das Glas mit der Hand so weit erwärmt hat, daß alles Stearopten geschmolzen ist. kühlt man langsam ab, bis die ersten Krystalle erscheinen.

Rosmarinöl, italienisches. Aus den Blüten von Rosmarinus officinalis L. d_{15° 0,900—0,920; α_D rechts bis + 15°; löslich in ½ und mehr Vol. 90 proz. Alkohols. Werden in dem auf Seite 903 beschriebenen Kölbchen von 50 ccm Öl 5 ccm langsam abfraktioniert, so soll das Destillat nach rechts drehen. Dreht es links, so liegt fast stets Verfälschung mit französischem Terpentinöl vor; es muß jedoch hervorgehoben werden, daß es auch reine Naturprodukte gibt, bei denen die zuerst übergehenden 10 Proz. schwach nach links drehen Bestimmte steueramtliche Vorschriften zur Untersuchung des zur Denaturierung von fetten Ölen verwendbaren Rosmarinöles bestehen jetzt nicht mehr. Die Prüfung auf Reinheit ist von einem vereideten Chemiker auszuführen

Sandelholzöl. Aus dem Holze von Santalum album L. d_{15^0} 0,975—0,983; α_D — 15 bis — 20°; löslich in 5 Vol. 70 proz. Alkohols bei 20°, welche Lösung auch bei weiterem Zusatz von 70 proz. Alkohol nicht getrübt wird; V.-Z. 5—20; Santalolgehalt (Bestimmung auf S. 904) berechnet auf $C_{15}H_{24}O$, mindestens 91 Proz.

Sassafrasöl. Aus der Wurzel von Sassafras officinalis Nees. d_{15^0} 1,070—1,082; α_D + 3 bis + 4°; löslich in 1—2 Vol. 95 proz. Alkohols.

Safrol, $C_{10}H_{12}O_2$. d_{15^0} 1,105—1,107; α_D + — 0°; Siedepunkt 233° (760 mm); $n_{D_{20^0}}$ 1,536—1,540. Erstarrungspunkt 11°. Safrol erstarrt oft sehr schwer, es ist daher die Kristallisation durch Einbringen eines Safrolkristalls einzuleiten.

Senföl, echtes. Aus dem Samen von Brassica nigra Koch und Br. juncea Hooker. d_{15^0} 1,014—1,025; α_D + — 0°; siedet größtenteils zwischen 147 und 153° (760 mm); löslich in jedem Verhältnis in 90 proz. Alkohol. Gehalt an Isosulfocyanallyl über 90 Proz.

Senföl, künstliches. d_{15^0} 1,020—1,025; α_D + — 0°. Siedet der Hauptmenge nach zwischen 150 und 153° (760 mm). $n_{D_{20^0}}$ 1,527—1,529.

Bestimmung des Isosulfocyanallyls im Senföl. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Senföl ist von Gadamer (Archiv d. Pharm. **237**, 110, 372; 1899) ausgearbeitet und von Kuntze (ibid. **246**, 58; 1908) verbessert worden. Das Senföl wird durch Ammoniak in Thiosinamin übergeführt und dieses durch ammoniakalische Silberlösung in Allylcyanamid, Schwefelsilber und Ammoniumnitrat verwandelt:

$$C_3H_5NCS + 3\ NH_3 + 2\ Ag\ NO_3 = Ag_2S + NCNH\ .\ C_3H_5 + 2\ NH_4NO_3.$$

Zum glatten Verlauf dieser Reaktion ist ein großer Überschuß von Silbernitrat notwendig; es ist ferner nötig, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet, diese zu erwärmen, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. Das nicht verbrauchte Silbernitrat wird mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert.

Zur Prüfung wird das Senföl zunächst in Senfspiritus (Spiritus Sinapis des Deutschen Arzneibuches) übergeführt, indem 2 g desselben mit 98 g Weingeist gemischt werden.

5 ccm des Senfspiritus (= 4,2 g) werden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gewicht 0,960) versetzt und, nach Verschluß des Kolbens durch einen mit einem 1 m langen Steigrohr versehenen Korkstopfen, eine Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 15° und Auffüllen bis zur Marke mit destilliertem Wasser wird in 50 ccm des klaren Filtrats, nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,153), der Gehalt an überschüssigem Silbernitrat durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung bestimmt. Als Indikator benutzt man Ferriammoniumsulfat- oder Ferrisulfatlösung.

Da einem Molekül Allylsenföl (Mol.-Gew. 99) zwei Moleküle Silbernitrat (Mol.-Gew. 340) entsprechen, so ist 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung (= 0,017 g $AgNO_3$) 0,00495 g Allylsenföl gleichwertig.

Spiköl. Destillat der Blüten von Lavandula Spica D. C. $d_{15°}$ 0,905—0,915; α_D rechts bis + 7°; löslich in 1,5 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols. Die besten Spiköle lösen sich schon in 15 bis 20 Vol. 60 proz. Alkohols. V.-Z. 5—20.

Sternanisöl. Aus den Früchten von Illicium anisatum L. $d_{15°}$ 0,980—0,990; α_D schwach links bis — 2°, selten schwach rechts; löslich in 1,5—2,5 Vol. 90 proz. Alkohols; Erstarrungspunkt (siehe Seite 901) + 15 bis + 18°.

Terpentinöl. Destillat aus dem Terpentin verschiedener Pinus-Arten.

Amerikanisches Terpentinöl. $d_{15°}$ 0,865—0,870; α_D rechts, bis + 15°, sehr selten schwach links; löslich in 5—7 Vol. 90 proz. Alkohols, altes, verharztes Öl ist leichter löslich. Bei der Destillation gehen von 155—163° 85 Proz. über.

Französisches Terpentinöl. $d_{15°}$ 0,865—0,876; α_D — 20 bis — 40°. Die sonstigen Eigenschaften sind dieselben wie die des amerikanischen Öles.

Spanisches Terpentinöl. Zeigt dieselben Konstanten wie das französische Öl.

Griechisches Terpentinöl. $d_{15°}$ 0,863 bis 0,870; α_D + 36 bis + 40°. Sonst wie das amerikanische Öl.

Kienöl ist ein Produkt der trockenen Destillation der Kiefernwurzeln und kenntlich an seinem unangenehm brenzlichen Geruch. $d_{15°}$ 0,862—0,875: α_D + 14 bis + 24°; es siedet zwischen 160 und 180°.

Terpentinöl wird in neuerer Zeit vielfach verfälscht, und zwar hauptsächlich mit Petroleumfraktionen (Benzin usw.), Harzessenz, Tetrachlorkohlenstoff, Kienöl u. a. m. Der Nachweis und besonders die quantitative Bestimmung dieser Zusätze ist oft nicht leicht, und es sei deshalb auf die kritischen Besprechungen der hierhergehörigen Untersuchungsmethoden von J. Marcusson und H. Herzfeld (Chem.-Ztg. 33, 966, 985, 1081; 1909 und 34, 285; 1910 verwiesen.

Ein Zusatz von Benzin wird an der Erniedrigung des spez. Gewichts erkannt, da reines Terpentinöl eine zwischen 0,865 und 0,875, die zum Verschneiden üblichen Benzinfraktionen vom Sdp. 100 bis 180° aber eine zwischen 0,73 bis 0,80 liegende Dichte haben. Auch unterscheiden sich die Brechungsindices: Terpentinöl 1,471 bis 1,4735, Benzin 1,419 bis 1,450. Nach Herzfeld kann man einen Zusatz von Benzin durch fraktionierte Destillation erkennen; bei reinem Öl weichen dann die Indices der einzelnen Fraktionen nur wenig voneinander ab, benzinhaltige Anteile zeigen dagegen starke Unterschiede.

Um Petroleum in Terpentinöl quantitativ zu bestimmen, läßt man nach Burton (Chem. Zentralbl. 1890, I, 882) zu 100 ccm des verfälschten Öles, das sich in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, aus einem Tropftrichter langsam und unter guter Kühlung

300 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen, wäscht das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser aus und wiegt das übrigbleibende Petroleum.

Für diese Bestimmungsmethode hat H. Herzfeld (Chem. Zentralbl. 1903, I, 258) einen kleinen Apparat (Fig. 150) konstruiert, der es ermöglicht, die Menge des von der Salpetersäure nicht angegriffenen Mineralöles unmittelbar abzulesen.

Später schlug Herzfeld (Chem. Zentralbl. 1904, I, 548) vor, statt der Salpetersäure rauchende Schwefelsäure zu verwenden. Man läßt 10 ccm des zu prüfenden Terpentinöles langsam unter mäßiger Kühlung in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Nach 10—12 Stunden scheiden sich 8—9 Proz. des angewandten Terpentinöles ab. Nun läßt man die untere dunkelbraune Schicht ablaufen und schüttelt das zurückbleibende Öl nochmals mit 3—4 ccm rauchender Schwefelsäure. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich nur noch 0,1—0,2 ccm Öl ab, während bei Gegenwart von Mineralöl das Volumen entsprechend größer ist.

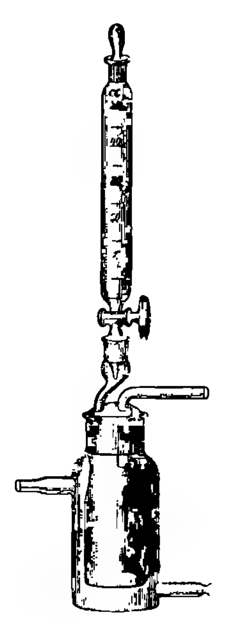


Fig. 150.

Nach Marcusson behandelt man die Ölprobe aber besser bei — 10° mit rauchender Salpetersäure. Die Ansichten über den Wert der Salpetersäure- und Schwefelsäuremethode sind in Fachkreisen noch geteilt. Besonders schwanken die Resultate deshalb sehr stark, weil sich die verschiedenen Petroleumsorten (aus Amerika, Rußland, Galizien, Sumatra und Borneo) ganz verschieden gegen die genannten Säuren verhalten.

Kienöl läßt sich dadurch erkennen, daß sich ein hineingelegtes Stückchen Kalihydrat sehr schnell mit einer gelbbraunen Schicht überzieht; bei reinem Öl dauert es ziemlich lange, bis diese Schichtbildung eintritt. Alte verharzte Öle müssen vor dieser Probe destilliert werden. Bis herab zu 10% Kienöl werden an der durch schweflige Säure hervorgerufenen Gelbgrünfärbung (Herzfeldsche Reaktion) erkannt.

Harzessenz kann man, außer durch den niedrigen Siedebeginn, durch die Grimaldische Reaktion (Grünfärbung des in Fraktionen von je 3 ccm zerlegten, bis 170° siedenden Ölanteils mit einem Körnchen Zinn und Salzsäure) erkennen.

Tetrachlorkohlenstoff, der wegen seiner höheren Dichte zum Verdecken einer Benzinverfälschung zugesetzt wird, läßt sich leicht durch die Beilsteinsche Kupferprobe oder durch die Abscheidung von Chlorkalium beim Kochen mit alkoholischem Kali sowie durch Fraktionieren nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung, neben Terpentinöl und Benzin, bestimmt man den Chlorgehalt der Mischung nach Carius; reiner Tetrachlorkohlenstoff enthält 92,2% Chlor.

Thymianöl. Aus dem frischen blühenden Kraute von Thymus vulgaris L. $d_{15°}$ 0,900—0,915; α_D schwach links, Phenolgehalt (Thymol und Karvakrol) 20—30 Proz. (Bestimmung siehe S. 907); löslich in 1 bis 2 Vol. 80 proz. Alkohols.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$. $d_{15°}$ 1,028; kristallisiertes Thymol sinkt im Wasser unter, schwimmt aber im geschmolzenen Zustande darauf; Schmelzpunkt 50—51°. Siedepunkt 228—230°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und den wäßrigen Lösungen kaustischer Alkalien, sehr wenig (1 : 1100) in reinem Wasser.

Zimtöl, Ceylon. Aus der Rinde von Cinnamomum zeylanicum Breyne. $d_{15°}$ 1,023—1,040; α_D links bis — 1°; löslich in 2—3 Vol. 70 proz. Alkohols; Aldehydgehalt, bestimmt nach der Bisulfitmethode (S. 905), 65—75 Proz.

Zitronenöl. Aus den Fruchtschalen von Citrus Limonum Risso durch Pressen dargestelltes Öl. $d_{15°}$ 0,857—0,861; α_D + 58 bis + 65° bei 20° C.; trübe in 90 proz., klar in absolutem Alkohol löslich. Verdampfungsrückstand (die Bestimmung ist unter Bergamottöl beschrieben) 2,5—3,5 Proz. Von den zahlreichen zur Bestimmung des Citralgehaltes veröffentlichen Methoden hat sich keine bewährt.

Zitronellöl. Aus dem Kraute von Cymbopogon Nardus Stapf. Man unterscheidet das geringere Ceylon- und das wertvollere Javaöl.

Ceylon-Zitronellöl. $d_{15°}$ 0,900—0,920; α_D links, bis 21°. Es soll sich in 1—2 Vol. 80 proz. Alkohols klar lösen und auch bei Zusatz von 10 Vol. des Lösungsmittels eine höchstens opalisierende Lösung geben, die aber beim Stehen keine Öltröpfchen abscheiden darf. (Schimmels Test). Das Öl soll auch nach Zusatz von 5 Proz. russischen Petroleums diesen Löslichkeitsanforderungen entsprechen (Verschärfter Schimmels Test). Durch Acetylieren ermittelter, scheinbarer Gehalt an Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol + Citronellal) mindestens 57 Proz. (die Bestimmung siehe S. 904).

Java-Zitronellöl. $d_{15°}$ 0,886—0,900; α_D links, bis — 5°; löslich in 1 oder 1,2 Vol. 80 proz. Alkohols. Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ meist über 80 Proz.

Organische Präparate.

Von

Dr. J. Meßner,
Chemiker im Hause E. Merck, Darmstadt.

Acetaldehyd.

$CH_3 . COH$. Molek.-Gew. 44,03.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche und entzündbare Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,79 und dem Siedepunkt 21—22°. Der reinste Aldehyd des Handels (Aldehyd absolutus) hat 95—98 Proz. Acetaldehyd, während der Aldehyd concentratissimus etwa 80 Proz., der Aldehyd concentratus etwa 60 Proz. enthält.

Acetaldehyd mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis, mit Ammoniakflüssigkeit unter starker Erwärmung. Er wird durch Natronlauge gelbbraun getrübt; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen mit Aldehyd reduziert. Versetzt man 10 ccm Nitroprussidnatriumlösung mit 2—3 Tropfen Piperidin und einigen Tropfen Acetaldehyd, so nimmt die Mischung eine intensiv blaue Farbe an. (Formaldehyd gibt diese Reaktion nicht.) (Über Farbenreaktionen des Aldehyds siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 347; 1893 und **37**, 47; 1898 und Mercks Reagenzienverzeichnis **1908**, 289.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 50 ccm Aldehyd hinterlassen beim Verdampfen auf dem Wasserbade nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand.

Metalle: Aldehyd wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit (bis zur alkalischen Reaktion) gefärbt oder getrübt.

Salzsäure, Chloride: Aldehyd wird durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert.

Essigsäure: Löst man 20 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser und 2 ccm N.-Natronlauge, so muß die Lösung auf Zusatz von Phenolphtalein rot gefärbt werden.

Anmerkung: Ein guter Aldehyd enthält in 100 ccm nicht mehr als 0,6 g Essigsäure.

Quantitative Bestimmung. Nach Bourcart (Bullet. Soc. Ind. de Mulh. **1889**, 558) verfährt man folgendermaßen:

Man stellt sich folgende Lösungen her: Kaliumbichromat 10 g im Liter; Schwefelsäure 10 volumprozentig; Jodkalium 1 : 10; Stärkelösung; Natriumthiosulfatlösung, die auf obige Bichromatlösung genau eingestellt ist, so daß 1 ccm Thiosulfatlösung 1 ccm Bichromatlösung entspricht.

10 ccm des zu untersuchenden Aldehyds löst man mit Wasser zum Liter. 10 ccm der Aldehydlösung gibt man in eine gut verschließbare Druckflasche von 100—125 ccm Inhalt, fügt 50 ccm Bichromatlösung und 20 ccm Schwefelsäure zu und erhitzt, nachdem man die Flasche verschlossen hat, 3 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas, gibt soviel Jodkaliumlösung zu, daß eine klare, braune Lösung entsteht, und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. Bei der Oxydation des Aldehyds durch Chromsäure wird Essigsäure gebildet, und zwar verbraucht ein Molekül Aldehyd $\frac{1}{3}$ Molekül Bichromat, oder 1 Molekül Bichromat oxydiert 3 Moleküle Aldehyd. Es entspricht demnach 1 ccm der verbrauchten Bichromatlösung 0,004485 g Aldehyd. Um den Prozentgehalt des untersuchten Aldehyds zu erhalten, multipliziert man die gefundene verbrauchte Anzahl von ccm Bichromatlösung mit 4,485, vorausgesetzt, daß man mit den angegebenen Mengenverhältnissen gearbeitet hat.

Obige Methode ist unbrauchbar, wenn der Aldehyd, was bei geringeren Sorten immer der Fall ist, Alkohol enthält. Man bedient sich dann besser folgender Methode: In eine 125 ccm fassende Druckflasche bringt man 30 ccm Wasser, 20 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,91), 25 ccm N.-Silbernitratlösung und 25 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 2 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser. Nachdem man die Flasche gut verschlossen, erhitzt man das Ganze etwa 8 Stunden lang im siedenden Wasserbade, läßt dann erkalten und bringt das Reaktionsgemisch in einen 250 ccm fassenden Meßkolben. Mit Wasser schwenkt man den Inhalt der Druckflasche nach und füllt bis zur Marke auf. Nachdem man gut durchgeschüttelt, läßt man absetzen und titriert von der klaren Lösung 50 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zugabe von etwas Eisenalaunlösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Rhodanammonlösung. Auf diese Art erfährt man, wie viel Silberlösung von der angewandten Menge Aldehyd zur Umsetzung verbraucht wurde. 1 ccm N.-Silberlösung entspricht 0,022016 g Aldehyd.

Seyewetz und Bardin geben eine Methode an, die auch bei Gegenwart von Alkohol, Acetal und Paraldehyd ausführbar ist. Hiernach versetzt man eine 10 proz. Lösung von Natriumsulfit mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung und neutralisiert mit Schwefelsäure. Zu der neutralen Lösung, die man auf 4—5° abgekühlt hat, gibt man 10 ccm des auf zirka 7—8 Proz. verdünnten Acetaldehyds und titriert dann mit Normal-Schwefelsäure auf farblos. Umsetzung und Berechnung ergibt sich aus der Gleichung: $2\,SO_3Na_2 + H_2SO_4 + 2\,CH_3COH = (SO_3HNa + CH_3COH)_2 + Na_2SO_4$. (Chem.-Ztg. 29. Rep. 278: 1905.)

Am empfehlenswertesten ist folgende Methode: In ein 100-ccm-Meßkölbchen gibt man etwa 20 ccm gut gekühltes Wasser, tariert auf

der analytischen Wage und fügt ungefähr 5 g Acetaldehyd (genau gewogen!) hinzu. Man füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und bringt 10 ccm der Mischung in eine Glasstöpselflasche von 500 ccm Rauminhalt, welche zirka 350 ccm Wasser und 30 ccm Normalkalilauge enthält. Nach Zusatz von 10 ccm 30 proz. Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) und vorsichtigem Umschütteln läßt man die Mischung über Nacht stehen und titriert sodann mit Normalsalzsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. Außerdem ist die Acidität des untersuchten Acetaldehyds zu ermitteln und in Rechnung zu setzen. Man läßt zu diesem Zwecke 10 g Acetaldehyd in 50 ccm Wasser einfließen und titriert mit Normalkalilauge. 1 ccm Kalilauge entspricht 0,04403 g Acetaldehyd.

Acetanilid.

$C_6H_5 . NH . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 135,08.

Acetanilid besteht aus farblosen, glänzenden Tafeln oder Krystallblättchen, die sich in 230 Teilen kaltem und etwa 22 Teilen siedendem Wasser, in 3,5 Teilen Alkohol, leicht in Äther und Chloroform zu neutral reagierenden Flüssigkeiten lösen. Es ist geruchlos und von schwach brennendem Geschmack. Acetanilid schmilzt bei 113—114° und siedet bei 295°.

Erhitzt man Acetanilid mit Kalilauge und gibt einige Tropfen Chloroform zu, so tritt sofort der Geruch nach Isonitril auf. Erhält man 0,1 g Acetanilid mit 2 ccm Salzsäure etwa eine halbe Minute lang in gelindem Sieden, fügt dann 2 ccm 5 proz. wäßrige Phenollösung und genügend Chlorkalklösung zu, so tritt eine rötlichviolette Trübung ein, die auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit einer indigoblauen Lösung Platz macht. (Identitätsreaktionen für Acetanilid siehe: Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 666, 1888; 28, 103, 354, 709, 711; 1889, Pharm. Zentralh. 30, 241, 663; 32, 41; Pharm. Ztg. 1898, 546; Mercks Reagenzienverz. 1908, 289.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Acetanilid darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Fremde organische Stoffe: 0,2 g Acetanilid müssen sich beim Schütteln mit 2 ccm Schwefelsäure in dieser ohne Färbung auflösen. Diese Lösung darf sich auf Zusatz von Salpetersäure nicht gelb färben (Phenacetin). Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung des Acetanilids darf sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung nicht färben (Anilinsalze geben eine grünschwarze, Antipyrin eine rote, Salipyrin eine violette, Thallin eine grüne Färbung).

Freies Anilin, Staub, harzige Stoffe, Acettoluide lassen sich auf folgende Art nachweisen: Versetzt man eine siedend heiße Lösung von 1 g Acetanilid in 30 ccm Wasser mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so muß diese Lösung mindestens 5 Minuten lang rosa gefärbt bleiben und darf sich auch bei erneutem Aufkochen nicht entfärben oder trüben. (An die Handelsware kann man diese

strenge Anforderung nicht immer stellen. Das zu dieser Probe verwendete Reagenzglas ist vorher auf das peinlichste zu reinigen.)

Freie Essigsäure: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung des Acetanilids darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

(Über die Prüfung und Wertbestimmung des Acetanilids siehe auch Pharm. Ztg. 1890, 306.)

Anmerkung: Bestimmung von Acetanilid in pharmazeutischen Präparaten siehe Turner und Vanderkleed, Chem.-Ztg. **31**, Rep. 282; 1907, Seidel, ebenda Rep. 446 und **33**, Rep. 320; 1909.

Aceton.

$CH_3 . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 58,05.

Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit, die leicht entzündbar ist und mit leuchtender, nicht rußender Flamme verbrennt. Es hat einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen kampferartigen Geschmack. Aceton siedet bei 55—56° und hat das spez. Gew. 0,798. Es löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Ölen. Versetzt man 10 ccm Aceton mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, wobei keine Erwärmung eintreten darf (Aldehyd), dann mit 10 ccm N.-Jodlösung und verdünnt die Mischung mit 60 ccm Wasser, so entsteht eine Trübung von Jodoform. Identitäts- und Farbenreaktionen siehe Pharm. Zentralh. **36**, 616; **37**, 439; Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 347; 1893, **37**, 47; 1898 und Mercks Reagenzienverz. **1908**, 289.

Prüfung auf Verunreinigungen. Nicht flüchtige Stoffe: 25 ccm Aceton dürfen beim Verdunsten nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Blaues Lackmuspapier darf durch Aceton nicht gerötet werden.

Empyreumatische Stoffe: Die Mischung von gleichen Teilen Aceton und Wasser muß vollkommen klar sein.

Aldehyd: Man erwärmt eine Mischung von 10 ccm Aceton und 5 ccm ammoniakalischer Silberlösung unter Lichtabschluß 15 Minuten lang in einem Wasserbade von 50°. Hierbei darf weder eine bräunliche Färbung noch eine Abscheidung von metallischem Silber eintreten. (Die hierzu nötige Silberlösung bereitet man sich durch Mischen von 10 ccm 5 proz. Silbernitratlösung mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit [10 proz.])

Einwirkung von Kaliumpermanganat: 10 ccm Aceton, mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, dürfen bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur innerhalb 15 Minuten die Rosafärbung nicht vollständig verlieren. Durch diese Probe läßt sich auch Aldehyd mit nachweisen. (Zum Aldehydnachweis: Zeitschr. f. analyt. Chem. **22**, 259; 1883, **30**, 208; 1891, **34**, 226; 1895.) Ein Aceton, das 0,5 Volumprozent Aldehyd enthält, entfärbt sich bei dieser Behandlung in 5 Minuten, ein 0,25 volumprozentiges in 10 Minuten. Freie Mineralsäuren dürfen bei dieser Reaktion nicht zugegen sein, da solche auch bei aldehyd-

freiem Aceton sofortige Entfärbung des Kaliumpermanganats bewirken.

Wasser: 30 ccm Aceton schüttelt man mit geglühtem Kaliumcarbonat in einer verschlossenen Flasche, wobei das Kaliumcarbonat nicht feucht werden darf. Beim Mischen von 50 ccm Aceton mit 50 ccm Petroläther (Siedepunkt 40—60°) dürfen sich nicht zwei Schichten bilden.

Quantitative Bestimmung. G. Krämer hat eine quantitative Bestimmung des Acetons in Methylalkohol ausgearbeitet, die sich auch zur Bestimmung des Gehaltes im käuflichen Aceton verwenden läßt. Zu diesem Zwecke verdünnt man das Aceton mit 9 Teilen Wasser, setzt Natronlauge und Jodlösung in genügender Menge zu und schüttelt mit einer genau gemessenen Menge Äther aus, in welchen das gebildete Jodoform übergeht. Verdampft man alsdann einen bestimmten Teil der ätherischen Lösung auf einem gewogenen Uhrglase, trocknet über Schwefelsäure und wägt, so läßt sich aus der erhaltenen Jodoformmenge der Gehalt des Acetons berechnen. (3,94 g Jodoform entsprechen 0,58 g Aceton.) Betreffs näherer Angaben über Ausführung, und Berechnung sei auf die Orginalabhandlung verwiesen (Ber. **13**, 1000; 1880). Über eine Fehlerquelle dieser Bestimmungsart siehe auch Vaubel und Scheuer, Zeitsch, f. angew. Chem. **18**, 214; 1905.

Dieser Methode ist die titrimetrische Bestimmung von J. Messinger vorzuziehen. (Ber. **21**, 3366; 1888. Siehe auch unter: Methylalkohol.)

Verwiesen sei ferner noch auf das von H. Strache (Monatshefte f. Chem. **12**, 524; 1891 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 573; 1892) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Acetons. Der Verfasser verwandelt das Keton in Natriumacetatlösung durch überschüssiges Phenylhydrazin in Hydrazon, das durch Fehlingsche Lösung nicht verändert wird, während das überschüssige Phenylhydrazin durch heiße Fehlingsche Lösung zersetzt wird und seinen Stickstoff vollständig abgibt, der dann volumetrisch bestimmt werden kann. Aus dem gefundenen Stickstoff läßt sich das nicht verbrauchte und aus der Differenz das verbrauchte Phenylhydrazin und daraus das Aceton berechnen.

Eine einfachere Bestimmungsmethode des Acetons auf titrimetrischem Wege ist von Robineau und Rollin beschrieben worden (Moniteur scientifique 7, 272 und Zeitschr. f. analyt. Chem. **33**, 87; 1894). Sie beruht auf der Überführung des Acetons in Jodoform und soll den Vorzug haben, daß die Resultate durch Anwesenheit von Äthylalkohol oder Methylalkohol nicht beeinträchtigt werden.

Anmerkung: Über den Nachweis und die Bestimmung von Holzgeist in Aceton siehe Chem.-Ztg. 31, Rep. 289; 1907, über die quantitative Bestimmung von Aceton in Rohaceton siehe Heikel, Chem.-Ztg. 32. 75; 1908.

Acetylsalicylsäure.

$$C_6H_4(\overset{1}{OCO} \cdot CH_3)\ (\overset{2}{COOH}).$$ Molek.-Gew. 180,06.

Acetylsalicylsäure bildet weiße Krystallnädelchen von schwach säuerlichem Geschmack, die sich in 300 Teilen Wasser, leicht in Alkohol,

Natronlauge und Natriumcarbonatlösung lösen. Sie schmilzt bei 135°. Kocht man 0,5 g Acetylsalicylsäure mit 10 ccm Natronlauge 2—3 Minuten lang und fügt dann nach dem Erkalten der Mischung verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich unter vorübergehender Violettfärbung ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Salicylsäure aus. Die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit riecht nach Essigsäure und nach dem Kochen mit wenig Alkohol und Schwefelsäure nach Essigäther.

Prüfung auf Verunreinigungen. Salicylsäure: Die kalt bereitete Lösung von 0,1 g Acetylsalicylsäure in 5 ccm Alkohol, mit 20 ccm Wasser versetzt, darf durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt werden.

Salzsäure und Schwefelsäure: Wird 1 g Acetylsalicylsäure mit 20 ccm Wasser 5 Minuten lang geschüttelt, so darf das Filtrat weder durch Silbernitrat- noch durch Baryumnitratlösung getrübt werden.

Organische Verunreinigungen: 1 g Acetylsalicylsäure muß sich in 10 ccm konzentr. Schwefelsäure farblos lösen.

Anorganische Verunreinigungen: 1 g Acetylsalicylsäure darf beim Verbrennen nicht mehr als 0.5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Quantitative Bestimmung. Man kocht 1 g Acetylsalicylsäure mit 15 ccm Normal-Natronlauge 3 Minuten lang, läßt erkalten und titriert unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit Normalsalzsäure. Bis zum Verschwinden der Rotfärbung sollen 3,9 ccm Normalsalzsäure erforderlich sein. 1 ccm Normal-Natronlauge entspricht 0,09003 g Acetylsalicylsäure.

Ameisensäure.

HCO . OH. Molek.-Gew. 46,02.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 100° siedet und bei 8° schmilzt. Sie hat das spez. Gew. 1,2256. Ameisensäure mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol. Durch Schwefelsäure wird Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt. Erwärmt man eine wäßrige Lösung der Ameisensäure (1 : 10) mit Silbernitrat, so wird metallisches Silber ausgeschieden: erwärmt man eine solche mit Quecksilberchlorid, so wird Quecksilberchlorür ausgeschieden; erwärmt man sie mit gelbem Quecksilberoxyd, so entsteht zunächst eine farblose Lösung, die bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure metallisches Quecksilber abscheidet.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 5 g Ameisensäure verdampfen beim Erhitzen, ohne mehr als 0,5 Milligramm Rückstand zu hinterlassen.

Blei, Kupfer, Eisen: Eine Lösung von Ameisensäure (1 : 20) soll nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Salzsäure, Oxalsäure: Eine wäßrige Lösung von Ameisensäure (1 : 20) soll weder durch Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Tem-

peratur noch nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Chlorcalciumlösung verändert werden.

Essigsäure: Erwärmt man 1 ccm Ameisensäure mit 20 ccm Wasser und 6 g gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange im Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtriert, so soll das Filtrat nicht sauer reagieren.

Akrolein, Allylalkohol, brenzliche Stoffe: Ameisensäure darf nach dem Übersättigen mit Natronlauge keinen stechenden oder brenzlichen Geruch abgeben.

Da im Handel Ameisensäure in verschiedener Verdünnung mit Wasser vorkommt, so stellt man durch Titration mit Normal-Natronlauge zuerst den Gehalt an Ameisensäure fest und nimmt dann obige Prüfungen im passenden Verhältnis, d. h. in der entsprechenden Verdünnung vor.

Das Deutsche Arzneibuch schreibt eine Säure von 24—25 Proz. mit dem spez. Gew. 1,061—1,064 vor.

Quantitative Bestimmung. Die Ameisensäure bestimmt man in wäßriger Lösung mit Normal-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein. 1 ccm Normal-Natronlauge entspricht 0,046016 g Ameisensäure. Da bei dieser einfachen Titration keine Gewähr geboten ist, daß nur Ameisensäure bestimmt wird, so bedient man sich besser der von Franzen und Greve vorgeschlagenen Methode: 0,2—1 g Ameisensäure werden in Wasser gelöst, mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert und die Mischung mit Wasser zu 1 Liter ergänzt. Zu dieser Lösung gibt man das 15 fache der angewandten Ameisensäure an Quecksilberchlorid, gelöst in 100—200 ccm Wasser. Die Mischung wird alsdann so lange in ein 95—100° heißes Wasserbad gestellt, bis der ausfallende Niederschlag von Quecksilberchlorür sich zu Boden gesetzt hat, was nach ½—¾ Stunden geschehen ist. Dann wird zu der heißen Flüssigkeit unter Umrühren so lange Natronlauge zugesetzt, bis der an der Einfallstelle entstehende braungelbe Niederschlag von Quecksilberoxyd nicht mehr verschwindet. Die ganze Flüssigkeit hat nun einen bräunlichen Farbton angenommen. Das Becherglas wird im Wasserbad weiter erwärmt, bis sich der Niederschlag wieder vollkommen gesetzt hat (etwa nach ½ Stunde), hierauf wird nochmals neutralisiert und weiter erwärmt. Das Neutralisieren hat den Zweck, die bei der Umsetzung gebildete Salzsäure zu beseitigen, welche sonst störend wirken und zu einem unrichtigen Resultat führen würde. Nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, werden 20 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt, gut umgerührt und nochmals eine Stunde lang im Wasserbad erhitzt. Der Niederschlag wird nunmehr auf einem Goochschen Tiegel abgesaugt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, 6—8 Stunden lang im Dampftrockenschrank bei 95—100° getrocknet, dann über Nacht im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure gestellt und gewogen. Um aus dem Gewicht des Quecksilberchlorürs die Ameisensäure zu berechnen, muß das erstere mit 0,0977 multipliziert werden. (Journ. f. prakt. Chem. 80, 383; 1909.)

Die Ameisensäure läßt sich auch noch auf anderem Wege bestimmen. Eine gasometrische Methode beschreibt Wegner, Zeitschr. f. analyt. Chem. 42, 427; 1903, titrimetrische Methoden beschreibt Rupp (Ber. 39, 2455, 2640; 1906, Zeitschr. f. analyt. Chem. 45, 688; 1906, Archiv der Pharm. 1905, 69). Sie beruhen auf der Qxydation der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung und der Bestimmung des überschüssigen Permanganats mit Oxalsäure oder auf jodometrischem Wege. Auch eine Oxydation mit Brom hat der gen. Autor empfohlen, bei der das überschüssige Brom jodometrisch bestimmt werden kann. Eine Kritik der verschiedenen Bestimmungsmethoden der Ameisensäure findet sich in Journ. f. prakt. Chem. 80, 368; 1909.

Die einfachste und doch zuverlässige titrimetrische Methode ist die Ruppsche: In einer Glasstöpselflasche erwärmt man ein abgemessenes Volumen der unter 1 Proz. verdünnten Ameisensäure mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung, die auf Thiosulfatlösung von bekanntem Titer genau eingestellt ist, und etwa 0,5 g reiner trockener Soda 15—30 Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 75 ccm Wasser, gibt etwa 25 ccm verdünnte Schwefelsäure und 1—2 g Kaliumjodid hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung. 1 ccm $^1/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,0023 g Ameisensäure.

Amylacetat.

$C_5H_{11} . CO . OCH_3$. Molek.-Gew. 130,11.

Amylacetat (Isoamylacetat) ist eine farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Vollkommen reines Amylacetat hat das spez. Gew. 0,8692 und den Siedepunkt 138°. Die im Handel vorkommenden reinen Sorten haben das spez. Gew. 0,867—0,869 und sieden bei etwa 135—142°.

Amylacetat löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich ist es in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Verbindungen: 10 ccm Amylacetat dürfen beim Verdampfen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Salzsäure, Schwefelsäure: Schüttelt man 30 ccm Amylacetat mit 15 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt, durch Baryumchloridlösung aber auch nach längerem Stehen nicht verändert werden. (Infolge geringer Mengen freier Essigsäure reagiert das abgeschiedene Wasser immer sauer.)

Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Amylacetat mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere höchstens um 1 ccm zugenommen haben, wenn sich die Flüssigkeiten vollkommen getrennt haben.

Anmerkung: Amylacetat kommt in 10 proz. alkoholischer Lösung als Birnäther oder Pear Oil in den Handel. Ein solches Produkt wird bei der Behandlung mit Chlorcalciumlösung zirka 90 Proz. seines

Volumens an letztere abgeben, wobei man zur Ausschüttelung allerdings besser das mehrfache Volumen Chlorcalciumlösung verwendet. Auf diese Art läßt sich für gewöhnlich genügend genau in solchen Handelssorten der Gehalt an Amylacetat nachweisen. Das spez. Gew. ist als Nachweis für den Alkoholgehalt nicht maßgebend, da ein 75—76 volumprozentiger Alkohol dasselbe spez. Gew. hat wie Amylacetat.

Wasser: Mit der zehnfachen Menge Benzol muß Amylacetat eine klare Lösung geben. Reinstes, wasserfreies Amylacetat mischt sich in dem angegebenen Verhältnis auch mit Petroläther und offizinellem Paraffinöl vollkommen klar. Mit letzterem ist die Prüfung besonders empfindlich.

Amylnitrit.

$(CH_3)_2CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, O \,.\, NO$. Molek.-Gew. 117,10.

Amylnitrit ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche, die in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischt. Der Siedepunkt ist in der Literatur verschieden angegeben; so gibt Hilger 94—95° an, Bernthsen 96°, Chapman (Zeitschr. f. Chem. 1867, 734) 97—98°, Guthrie (Liebigs Annalen 111, 82) 99° und das Deutsche Arzneibuch 95—97°. Das spez. Gewicht wird von Dunstan, Williams (Jahresber. über Fortschr. d. Chem. 1888, 1418) zu 0,880, von Hilger zu 0,902 und vom Deutschen Arzneibuch zu 0,875—0,885 angegeben. Die im Handel befindlichen Präparate haben meistens einen etwas niedrigeren Siedepunkt, als oben angegeben. Jedenfalls wird man ein Amylnitrit, das schon bei 90° zu sieden beginnt, nicht beanstanden können, wenn es den sonstigen Anforderungen entspricht, wohl aber ein solches, das über 99° siedet, da ein höherer Siedepunkt auf einen zu hohen Gehalt an Amylalkohol hinweist. Überhaupt ist zu berücksichtigen, daß Amylnitrit sich fortwährend in geringer Zersetzung befindet, und daß sich sowohl der Siedepunkt und das spez. Gewicht als auch der Gehalt an Säure und an Amylalkohol ändern können.

Amylnitrit verbrennt mit gelber, leuchtender und rußender Flamme; auf Zusatz von Salzsäure und einigen Krystallen Ferrosulfat entsteht eine Braunfärbung.

Prüfung auf Verunreinigungen. Freie salpetrige Säure: Eine Mischung von 1 ccm Wasser, 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit (0,96) und 2 Tropfen Lackmustinktur darf sich, mit 5 ccm Amylnitrit geschüttelt, nicht rot färben, was einem Maximalgehalt von etwa 0,35 Proz. salpetriger Säure entspricht.

Valeraldehyd: Eine Mischung von 1 ccm Amylnitrit, 1,5 ccm Silbernitratlösung, 1,5 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit darf sich beim gelinden Erwärmen nicht braun oder schwarz färben.

Wasser: Auf 0° abgekühlt, darf sich Amylnitrit nicht trüben.

Äthylalkohol: Man schüttelt 10 ccm Wasser und 10 ccm Amylnitrit in einem graduierten Glaszylinder. Ist Alkohol in nicht zu geringer

Menge vorhanden, so nimmt das Volumen des Wassers zu. Auch kann man mit dem abgeschiedenen Wasser die Jodoformreaktion anstellen.

Quantitative Bestimmung. Das Amylnitrit läßt sich titrimetrisch auf verschiedene Art bestimmen, so nach der für Äthylnitrit angegebenen Methode von E. Schmidt (Pharm. Chemie, 3. Aufl., II, 567) und nach Curtmann (Südd. Apoth.-Ztg. **1898**, 716). Eine Beschreibung und Beurteilung verschiedener Methoden findet sich auch in der Südd. Apoth.-Ztg. **1897**, 66 und 305. Die beste und einfachste Methode ist die gasvolumetrische:

26 g Amylnitrit verdünnt man in einem Meßkolben mit 91 proz. Alkohol zu 500 ccm, gibt davon 5 ccm in ein Nitrometer (siehe Band I, Seite 158) und fügt 10 ccm Jodkaliumlösung (1 + 5) und alsdann 10 ccm Normal-Schwefelsäure zu. Das entwickelte Stickoxydgas wird unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand gemessen. Für gewöhnlich genügt es, wenn man bei etwa 20° abliest und jeden ccm für 2 Proz. Amylnitrit in Rechnung bringt. Ein gutes Amylnitrit wird bei obiger Operation also mindestens 40 ccm Stickoxydgas liefern, entsprechend 80 Proz. Amylnitrit, während ein 100 proz. 50 ccm liefern müßte. Der chemische Vorgang verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_5H_{11}NO_2 + KJ + H_2SO_4 = J + KHSO_4 + C_5H_{11}OH + NO.$$

Bei normalem Barometerstand wiegt 1 ccm Stickoxyd bei 0° = 0,0013402 g. Will man genaue Messungen vornehmen, so reduziert man das gefundene Volumen auf 0° und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel: $v_0 = \frac{v_1 \cdot b}{760 \cdot (1 + 0{,}0366\, t)}$, wobei v_0 das gesuchte Volumen bei 0°, v_1 das abgelesene Volumen, b der abgelesene Barometerstand und t die Versuchstemperatur ist.

Das niederländische Arzneibuch gibt folgende recht brauchbare Bestimmungsmethode des Amylnitrits an: 0,5 g Amylnitrit werden in 10 ccm Spiritus gelöst, 15 ccm einer Lösung von chlorsaurem Kalium in Wasser (1 : 20) und 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,316) zugefügt. Unter öfterem Umschütteln bleibt diese Mischung eine Stunde lang stehen. Sodann werden 20 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung und 5 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Ferriammoniumsulfatlösung hinzugefügt und der Überschuß an Silbernitrat durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniumrhodanidlösung ermittelt. Bis zum Eintritt der Rotfärbung sollen nicht mehr als 8,6 ccm Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden. (Diese Forderung entspricht einem Mindestgehalt von 80 Proz. $C_5H_{11}NO_2$.) 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,0351 g $C_5H_{11}NO_2$.

Apomorphinhydrochlorid.

$C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl$. Molek.-Gew. 303,61.

Apomorphinhydrochlorid bildet weiße oder grauweiße Kryställchen, die sich in etwa 50 Teilen Wasser und etwa 40 Teilen Alkohol (von zirka 85 Gew.-Proz.) lösen. In Äther und Chloroform ist es fast unlöslich.

Die Lösungen reagieren gegen Lackmuspapier neutral und nehmen beim Stehen an Licht und Luft allmählich eine grüne Färbung an; werden die Lösungen jedoch unter Zusatz von etwas Salzsäure gemacht, so bleiben sie längere Zeit unverändert. Ein größerer Zusatz von Salzsäure bewirkt aber Abscheidung von Apomorphinhydrochlorid. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure verliert das Apomorphinhydrochlorid allmählich ungefähr 3,6 Proz. an Gewicht. Das auf diese Weise getrocknete Präparat nimmt aber beim Stehen an der Luft wieder das ursprüngliche Gewicht an.

Apomorphinhydrochlorid löst sich in Salpetersäure mit blutroter Farbe. Seine wäßrige Lösung (1 : 10000) färbt sich auf Zusatz eines Tropfens stark verdünnter Eisenchloridlösung blau. Werden 10 ccm der wäßrigen Lösung (1 : 10000) mit 1 ccm Chloroform versetzt und nach Zusatz von Natronlauge sofort mit Luft geschüttelt, so nimmt die wäßrige Flüssigkeit vorübergehend eine rotviolette, das Chloroform eine blaue Färbung an. Silbernitratlösung erzeugt in der wäßrigen Lösung des Präparates nach Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure einen weißen, käsigen Niederschlag, ein weiterer Zusatz von Ammoniak bewirkt sofortige Schwarzfärbung.

Prüfung auf Verunreinigungen. Oxydationsprodukte des Apomorphins: Die frisch bereitete Lösung (1 : 100 Wasser) soll farblos oder doch nur sehr wenig gefärbt sein. 5 ccm Äther dürfen sich beim Schütteln mit 0,1 g trockenem Apomorphinhydrochlorid gar nicht oder doch nur blaß rötlich färben.

Fremde Alkaloide: Wird 0,1 g Apomorphinhydrochlorid auf einem kleinen trockenen Filter mit 5 ccm einer Mischung von 1 ccm Salzsäure und 4 ccm Wasser übergossen und das Filtrat mit Kaliumquecksilberjodidlösung versetzt, so darf höchstens eine opalisierende Trübung eintreten.

β-Chloromorphid. 0,1 g Apomorphinhydrochlorid wird in 10 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Äther überschichtet, mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat versetzt und bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages geschüttelt. Die wässerige Lösung wird abgelassen, der Äther noch dreimal mit je 20 ccm Wasser gründlich gewaschen und dann im Reagenzglas vollständig verdampft. Der abgekühlte Rückstand wird mit 5 ccm konz. Salpetersäure, die 0,5 % Silbernitrat enthält, übergossen und das Reagenzglas nach 10 Minuten eine Stunde lang ins siedende Wasserbad gestellt. Nach dieser Zeit dürfen am Boden der klaren, unverdünnten, braunen Flüssigkeit keine oder doch nur eben wahrnehmbare Klümpchen von Chlorsilber vorhanden sein. (Pharm. Ztg. 1910. Nr. 57.)

Anorganische Verunreinigungen: 1 g Apomorphinhydrochlorid darf nach dem Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Über unzuverlässige moderne Handelspräparate des Apomorphins vgl. Harnack und Hildebrandt, Pharm. Ztg. 1909, 938, 1910, 6 u. 693. — Über falsches Apomorphinhydrochlorid siehe Frerichs, Apoth.-Ztg. 1909, 928.

Äthylalkohol.

$C_2H_5 . OH$. Molek.-Gew. 46,05.

Für die Technik kommen zwei Sorten von Äthylalkohol in Betracht, nämlich der sogenannte absolute Alkohol und der Feinsprit, aus welch letzterem die verschiedenen Mischungen mit Wasser, wie z. B. der 85,6—87,2 proz. Spiritus und der 60—61 proz. Spiritus dilutus des Deutschen Arzneibuches bereitet werden. Die qualitative Prüfung der beiden genannten Hauptsorten des Handels kann ohne Rücksicht auf die geringe Verschiedenheit des Alkoholgehaltes in gleicher Weise vorgenommen werden. Die unten angegebenen Prüfungsvorschriften gelten also sowohl für den Alkohol absolutus als auch für den Feinsprit und seine etwaigen Verdünnungen mit Wasser.

Der absolute Alkohol ist eine klare, farblose, neutrale, bei 78° siedende Flüssigkeit. Von einer guten Handelsware kann man verlangen, daß sie nicht unter 99,11 Gew.-Proz. Alkohol enthält, daß sie also dementsprechend ein spez. Gew. von nicht über 0,797 aufweist. Eine Garantie für volle 100 % kann niemals gegeben werden, da der 100 proz. Alkohol äußerst hygroskopisch ist.

Der Feinsprit unterscheidet sich in seinem Äußeren in nichts vom absoluten Alkohol. Man verlangt von ihm, daß er mindestens 94,38 Gew.-Proz. Alkohol enthält und dementsprechend ein spez. Gew. von nicht über 0,811 besitzt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Fuselöle: Mischt man in einem Erlenmeyer-Kölbchen 10 ccm Alkohol mit 30 ccm Wasser, so soll keine Färbung oder Trübung, auch kein fremdartiger Geruch bemerkbar sein. — Besonders leicht erkennbar sind für den etwas geübten Praktiker Spuren von Fuselöl, wenn er einige Tropfen des Alkohols zwischen den Händen verreibt und nach dem Verdunsten des Alkohols den Geruch nach Fuselölen wahrzunehmen sucht. — Zu einer Mischung von 5 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser fügt man 25—30 Tropfen einer 1 proz. alkoholischen Lösung von Salizylaldehyd und 20 ccm konzentr. Schwefelsäure. Fuselölfreier Alkohol zeigt bei dieser Prüfung nach dem Erkalten der Mischung eine zitronengelbe Färbung. Sind nur Spuren von Fuselöl vorhanden, so zeigt die Mischung im durchfallenden Lichte eine gelbe, im reflektierten Lichte eine rötliche Farbe. Auf keinen Fall darf sie eine rötliche oder rote Farbe aufweisen. — Wird eine Mischung von 10 ccm Alkohol und 0,2 ccm 15 proz. Kalilauge auf dem Wasserbade auf 1 ccm eingedampft, so darf nach Übersättigung mit verdünnter Schwefelsäure kein Geruch nach Fuselöl bemerkbar sein.

Aceton: Schüttelt man eine Mischung von 2 ccm Alkohol, 6 ccm Barytwasser und 6 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 20) eine Minute lang und filtriert, so darf sich das Filtrat auf Zusatz von Schwefelammonlösung nicht dunkel färben.

Aldehyd: 10 ccm Alkohol mischt man mit 10 ccm Wasser und 2 ccm ammoniakalischer Silberlösung (bestehend aus 10 ccm 5 proz. Silbernitratlösung und 5 ccm 10 proz. Ammoniaklösung) und läßt das Gemisch

bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln 15 Stunden lang stehen. Es darf sich nach Verlauf dieser Zeit weder gefärbt noch getrübt haben.

Furfurol: Eine Mischung von 10 ccm Alkohol, 5 Tropfen 30proz. Essigsäure und 1 Tropfen möglichst farblosem Anilin soll sich im Laufe einer Stunde nicht rot färben.

Melasse-Spiritus: Schichtet man 5 ccm Alkohol über 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, so darf sich innerhalb einer Stunde an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten kein rosaroter Ring bilden.

Metalle und Gerbstoffe: Gibt man zu 10 ccm Alkohol 1 ccm 10 proz. Ammoniaklösung oder 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser, so darf keine Färbung auftreten.

Anorganische Stoffe: Verdampft man 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbade, so darf nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterbleiben.

Methylalkohol: Wenn die Prüfung auf Aceton negativ ausgefallen ist, kann man auch annehmen, daß der zu prüfende Alkohol keinen rohen Holzgeist enthält. Soll aus irgendeinem Grunde die Abwesenheit von Methylalkohol bewiesen werden, so verfährt man nach den von Fendler und Mannich (Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 310; 1909) oder von Hinkel (Pharm. Ztg. 1909, 106) angegebenen Methoden, die darauf beruhen, dem Methylalkohol zu Formaldehyd zu oxydieren und im Destillat mittels des Kentmannschen Reagenses (Morphin und Schwefelsäure) zu identifizieren. Andere Methoden zum Nachweis des Methylalkohols in Äthylalkohol finden sich in größerer Zahl in Mercks Reag.-Verz. (1908, 297).

Über die Bestimmung von Äther und Benzol in Alkohol siehe Chem.-Ztg. 34, 1193; 1910, über die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol: Chem.-Ztg. 21, 487 und 510; 1897.

Quantitative Bestimmung: Die Feststellung des Alkoholgehaltes geschieht fast ausschließlich mit Hilfe des spezifischen Gewichtes unter Benützung der Alkohol-Tabellen von Windisch. Sollte ausnahmsweise eine quantitative Bestimmung auf chemischem Wege vorgenommen werden, so verfährt man am besten nach der von Blank und Finkenbeiner (Ber. 39, 1326; 1906) für Methylalkohol angegebenen Methode, die sich recht gut auch zur Bestimmung des Äthylalkohols eignet. Zu diesem Zwecke versetzt man den mit Wasser stark verdünnten Alkohol mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumbichromatlösung im Überschuß sowie mit Schwefelsäure, läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert nach Zugabe von Kaliumjodid mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat zurück. ($C_2H_6O + O_2 = C_2H_4O_2 + H_2O$.)

Äthyläther.

$C_2H_5 . O . C_2H_5$. Molek.-Gew. 74,08.

Das spez. Gewicht des Äthers schwankt je nach der Reinheit zwischen 0,718 bis 0,725. Während der gewöhnliche Handelsäther, der

noch geringe Mengen Wasser oder Alkohol enthält, das spez. Gewicht 0,725 hat, soll der reinste, von genannten Stoffen fast vollkommen befreite Äther ein spez. Gewicht 0,718—0,720 zeigen, was schon eine gewisse Garantie für seine Reinheit bietet. Für genaue quantitative Fettbestimmungen, zur Analyse von Alkaloiden und für Narkosezwecke soll nur ein solcher Äther Verwendung finden, der ein spez. Gewicht von nicht über 0,720 bis 0,722 aufweist.

Der Äther ist eine farblose, leicht bewegliche und leicht entzündbare Flüssigkeit, von eigentümlichem Geruche, die bei 34—36° siedet.

Prüfung auf Verunreinigungen. Rückstand: Läßt man 20 ccm Äther in einer Glasschale freiwillig verdunsten, so darf der an der Glaswand verbleibende Beschlag keinen Geruch haben, darf blaues Lackmuspapier weder röten noch bleichen und muß beim Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Rückstand flüchtig sein. (Bei dieser Probe bedeckt man die Glasschale mit einem Trichter.)

Säure: Schüttelt man 20 ccm Äther mit 5 ccm Wasser, so darf letzteres keine saure Reaktion zeigen. Abgesehen von zufälligen Verunreinigungen mit anderen Säuren, wird eine saure Reaktion meist von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure herkommen, die von der Darstellung herstammen, wie Schwefelsäure, oder durch Einwirkung feuchter Luft auf den Äther entstanden sind, wie Salpeter- und Essigsäure. Reinster Äther färbt nach Günther und Thoms (Pharm. Zentralh. 35, 94 und 736; 36, 41 und 95) befeuchtetes rotes Lackmuspapier blau. (Vgl. Wobbe, Apoth.-Ztg. 1903. 458, 465 und 487.)

Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Äthylperoxyd: Schüttelt man 10 ccm Äther mit 1 ccm Jodkaliumlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase, so darf die Jodkaliumlösung und der Äther innerhalb 1 Stunde keinerlei Färbung annehmen. Diese Operation ist unter Ausschluß des direkten Tageslichtes auszuführen und bei Narkoseäther nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches auf 6 Stunden auszudehnen.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Superoxyde stellt man sich in folgender Weise dar: Man erwärmt 0,1 g reine, gepulverte Vanadinsäure im Wasserbade 1/4 Stunde lang mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und gibt dann 50 ccm Wasser zu. Dieses Reagens ist von gelber Farbe. Schüttelt man 2 ccm desselben mit 20—30 ccm Äther, so färbt es sich bei Anwesenheit von minimalen Spuren von Superoxyden sofort bräunlich bis rotbraun.

Aldehyd und Vinylalkohol: Schüttelt man 20 ccm Äther in einem Glasstöpselglase eine Minute lang mit 5 ccm Neßlers Reagens, so darf sich kein rotbrauner, bald schwarz werdender Niederschlag bilden. (Vgl. Wobbe, Apoth.-Ztg. 1903, 466.)

Fuselöl und fremde Riechstoffe: Filtrierpapier, mit Äther durchfeuchtet, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Aceton: Man schüttelt ein Gemisch von 6 ccm Barytwasser und 6 Tropfen 5 proz. Quecksilberchloridlösung mit 20 ccm Äther eine

Minute lang und filtriert das abgeschiedene Wasser. Letzteres darf nach Zusatz von Schwefelammonium innerhalb 10 Minuten keine dunkle Färbung annehmen. — Man schüttelt 3 ccm Äther mit 1 ccm einer 5 proz. wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und gibt unter Umschütteln allmählich Natriumhypochloritlösung zu. Bei Gegenwart von Aceton färbt sich die ätherische Schicht blau. (Für gewöhnlich sind etwa 4—5 ccm der Hypochloritlösung nötig. Ein großer Überschuß verursacht das Verschwinden der Blaufärbung.)

Schwefelverbindungen: Beim Schütteln von 10 ccm Äther mit einem Tropfen Quecksilber darf sich letzteres nicht verändern, und es darf keine schwarze Abscheidung entstehen. Eventuell kann eine Schwarzfärbung auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden (Pharm. Ztg. 1889, 222).

Alkohol: Wenn der Äther das richtige spez. Gewicht hat, so ist eine Prüfung auf Alkohol nicht nötig. Nach Lieben schüttelt man den Äther mit Wasser aus, versetzt die wäßrige Lösung mit Natronlauge und Jodlösung und erwärmt. Bei Anwesenheit von Alkohol tritt Jodoformbildung auf. (Eine Tabelle des spez. Gewichts von Alkohol-Äthermischungen siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 97; 1889.)

Wasser: Beim Schütteln des Äthers mit entwässertem Kupfersulfat darf sich letzteres nicht grün oder blau färben. Noch schärfer ist eine Probe mit metallischem Natrium. Gibt man ein Stückchen Natrium mit frischer Schnittfläche in Äther, so überzieht sich das Metall bei Gegenwart von Wasser mit einem gelblichweißen Überzug von Natriumhydroxyd. Bei einem als „wasserfrei" bezeichneten Äther darf bei dieser Probe das Metall innerhalb 6 Stunden seinen Glanz nicht verlieren: auch darf nur eine sehr geringe Gasentwicklung stattfinden. Weniger scharf ist folgende Probe: Mit gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff gemischt, darf sich der Äther nicht trüben. (Es sei hier darauf hingewiesen, daß wasserfreier Äther bei öfterem Umfüllen aus der Luft leicht Wasser aufnimmt.)

Äthylbromid.

C_2H_5Br. Molek.-Gew. 108,96.

Äthylbromid ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,453—1,457 und den Siedepunkt 38—40° hat. Ganz reines Äthylbromid zeigt das spez. Gewicht 1,4735 und den Siedepunkt 38—39°. (Da sich ein solches Präparat leicht unter Zersetzung gelb färbt, wird das Handelsprodukt mit etwa 1 Proz. Alkohol geliefert, der die Zersetzung verhindert oder verzögert. Auch das Deutsche Arzneibuch gestattet einen Gehalt von 1 Proz. Alkohol.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: Verdunstet man 20 ccm Äthylbromid auf dem Dampfbade, so darf nicht mehr als 1 Milligramm Rückstand hinterbleiben.

Phosphorverbindungen: Werden 5 ccm Äthylbromid in einer kleinen Porzellanschale verdampft, so darf sich kein unangenehmer, knoblauchartiger Geruch bemerkbar machen. (Vgl. Chem.-Ztg. 32, Rep. 638; 1908 oder Pharm. Ztg. 1908, 931.)

Bromwasserstoff: Äthylbromid reagiere neutral. Schüttelt man 10 ccm Äthylbromid mit 10 ccm Wasser einige Sekunden lang, hebt 5 ccm der wäßrigen Schicht ab und versetzt mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung, so darf sich die Mischung innerhalb 5 Minuten nicht trüben.

Anmerkung: Das Äthylbromid darf nicht direkt mit Silbernitratlösung geschüttelt werden, da sich sonst immer Bromsilber bildet.

Amylverbindungen, Äthylenbromid, organische Schwefelverbindungen: In einem mit Glasstöpsel versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Glaszylinder schüttelt man während einer Stunde 10 ccm Äthylbromid mit 10 ccm Schwefelsäure öfter gut durch. Während dieser Zeit darf keine Gelbfärbung der Schwefelsäure zu bemerken sein.

Äthyläther: Ein eventueller Gehalt von Äther ergibt sich aus einem zu niedrigen spez. Gewicht. (Äther soll in Handelssorten bis zu 15 Proz. vorgekommen sein. Pharm. Zentralh. 35, 674.)

Äthylbutyrat.

$C_3H_7 . CO . OC_2H_5$. Molek.-Gew. 116,10.

Der Buttersäureäthyläther ist eine farblose, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther lösliche Flüssigkeit, welche in verdünntem Zustande einen angenehmen, ananasähnlichen Geruch und Geschmack besitzt. Sein spez. Gewicht ist 0,884, sein Siedepunkt 118—120°.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 10 ccm Buttersäureäther dürfen beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Salzsäure und Schwefelsäure: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 10 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden. (Mit Lackmuspapier läßt sich die Prüfung nicht ausführen, da das Wasser infolge freigewordener Buttersäure immer sauer reagiert.)

Wasser: In dem 10fachen Volumen Benzol muß sich Buttersäureäther ohne Trübung auflösen. Chemisch reiner, absolut wasser- und alkoholfreier Butteräther mischt sich auch mit Petroläther (Siedepunkt 50—75°) und sogar mit offizinellem Paraffinöl vollkommen klar.

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf sich nach der vollständigen Trennung der beiden Flüssigkeiten das Volumen der Chlorcalciumlösung nicht verändert haben.

Anmerkung: Buttersäureester kommt in alkoholischer Lösung als Ananasäther in den Handel. Der Gehalt an Ester läßt sich in solchen Sorten durch Ausschütteln mit dem mehrfachen Volumen gesättigter Chlorcalciumlösung annähernd genau bestimmen.

Die genaue Bestimmung des Alkohols, wie sie für steueramtliche Atteste oft nötig ist, und des Estergehaltes in konzentrierten oder verdünnten Handelssorten nimmt man in folgender Weise vor:

In einem 200—250 ccm fassenden Kölbchen von Jenaer Glas erhitzt man 25 g Butteräther mit einer Lösung von 22 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser am Rückflußkühler, bis vollkommene Verseifung eingetreten ist. Bei hochprozentigem Butteräther erkennt man diesen Zeitpunkt daran, daß die anfangs vorhandenen Schichten von Ester und Kalilauge einer einheitlichen, strohgelben Mischung Platz gemacht haben. Man erhält dann diese Mischung noch zirka ½ Stunde im Sieden. Bei niedrigprozentigem Butteräther (d. h. bei Mischungen von wenig Ester und viel Weingeist) erhitzt man, wenn keine Schichtenbildung wahrnehmbar sein sollte, die genannte Mischung eine Stunde lang am Rückflußkühler so stark, daß sie sich konstant im Sieden befindet. Die Verseifung muß also auf freier Flamme oder über dem Drahtnetze vorgenommen werden. Hierauf läßt man das Ganze erkalten, läßt durch das Kühlerrohr 62 ccm Wasser zufließen und destilliert bei schräg gelegtem Kühler und unter Verwendung eines Kugelaufsatzes 100 g ab (Vorsicht, daß keine Lauge überspritzt und kein Alkohol verdunstet!). Aus dem spez. Gewicht des Destillates berechnet man den Alkoholgehalt desselben (nach der Tabelle von Windisch) und daraus den Alkoholgehalt des untersuchten Esters in Gewichtsprozenten. (Für steueramtliche Atteste multipliziert man die erhaltene Prozentzahl mit 1,25 und erhält so eine Zahl, die angibt, wie viel Liter Alkohol in 100 Kilo des untersuchten Butteräthers enthalten sind und zur Steuerrückvergütung angemeldet werden können. Hat man z. B. 60 Gewichtsproz. Alkohol gefunden, so gibt $60 \times 1,25 = 75,0$ an, daß 100 Kilo Ester 75 L. Alkohol enthalten.) Hat man so den freien und an Buttersäure gebundenen Alkohol bestimmt, so erfährt man den Gehalt an gebundenem Alkohol bzw. von reinem Ester, indem man eine gewogene Menge des Butteräthers bei Siedehitze mit überschüssiger $^1/_2$ N.-Kalilauge verseift und mit Hilfe von ½ N.-Salzsäure und Phenolphtalein zurücktitriert. 1 ccm der durch den Ester bzw. die Buttersäure gebundenen ½ N.-Kalilauge entspricht 0,05805 g Butteräther oder 0,04605 g an Buttersäure gebundenem Alkohol.

Aus der Differenz der Gesamtalkoholmenge und der im Ester gebundenen Alkoholmenge ergibt sich die in dem untersuchten Äther enthaltene Menge freien Alkohols. Man kann infolgedessen durch die beiden angegebenen Bestimmungen alle nötigen Daten, d. h. den Gehalt an reinem Ester, an Alkohol und Wasser, leicht berechnen.

Atropin.

$C_{17}H_{23}NO_3$. Molek.-Gew. 289,19.

Atropin besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die sich in etwa 300 Teilen Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Das reine, inaktive Atropin schmilzt bei 115°.

Prüfung und quantitative Bestimmung.

Hyoscyamin: Die freie Base muß in alkoholischer Lösung optisch inaktiv sein. Je mehr Hyoscyamin sie enthält, desto mehr dreht sie nach links. (Das Drehungsvermögen des Hyoscyamins ist: $(\alpha)_D$ — 20,97°.)

Auf anorganische und organische Verunreinigungen sowie auf fremde Alkaloide prüft man, wie bei dem nachfolgenden Atropinsulfat angegeben.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Atropins löst man etwa 0,1 g des Präparates in 50 ccm absolutem Alkohol und läßt nach Zugabe von etwas reinem Lackmoid (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 449 und 468; 1903) $^1/_{10}$ N.-Salzsäure bis zum Umschlagen der blauen Farbe in Rot zufließen. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure entspricht 0,02892 g Atropin.

Atropinsulfat.

$(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$. Molek.-Gew. 694,49.

Atropinsulfat kommt in weißen, krystallinischen Massen (kleine nadelförmige Krystalle) in den Handel. Was den Schmelzpunkt anbetrifft, so sei bemerkt, daß es sehr auf die Umstände ankommt, unter denen man denselben bestimmt. Nimmt man letzteren im Rothschen Apparate unter sehr langsamer Temperatursteigerung vor, so erhält man bei bester, über Schwefelsäure getrockneter Handelsware einen Schmelzpunkt von 185°, erhitzt man rasch, so fällt der Schmelzpunkt höher aus und kann bei demselben Präparate bis zu 190° gefunden werden. Dabei muß eben berücksichtigt werden, daß der Schmelzpunkt des Atropinsulfates ein Zersetzungspunkt ist. Am sichersten geht man in zweifelhaften Fällen, wenn man das Goldchloriddoppelsalz darstellt und davon den Schmelzpunkt bestimmt, der bei einem guten Präparate nicht über 138° liegen darf. Nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches wird der Schmelzpunkt der freien Base bestimmt. Zu diesem Zwecke versetzt man die wäßrige Lösung von Atropinsulfat (1 + 25) mit Ammoniakflüssigkeit, sammelt die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle auf einem kleinen Filter, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie über Schwefelsäure. Sie müssen bei 115° schmelzen.

Atropinsulfat löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu farblosen, neutralen Flüssigkeiten, schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

Trocknet man 0,01 g Atropinsulfat mit etwas rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade ein, so hinterbleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der nach dem Erkalten durch alkoholische Kalilauge violett gefärbt wird. Andere Identitätsreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. **1908**, 290.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,1 g Atropinsulfat darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,1 g Atropinsulfat muß sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auflösen.

Fremde Alkaloide: Diese Lösung in Schwefelsäure darf durch Salpetersäure nicht gefärbt werden. Die wäßrige Lösung des Atropinsulfats (0,1 : 6) darf durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden.

Hyoscyamin: Die mit Hilfe von Alkali und Äther aus der wäßrigen Lösung gewonnene freie Base muß nach dem Trocknen den bei Atropin angegebenen Schmelzpunkt zeigen und in alkoholischer Lösung inaktiv sein.

Wasser: 1 g Atropinsulfat verliert beim Trocknen bei 100^0 nicht mehr als 0,026 g an Gewicht.

Atropinsulfat läßt sich unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft in rein alkoholischer Lösung unter Verwendung von Poiriers Blau als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titrieren. Näheres siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 470; 1903 oder unter Chininhydrochlorid in diesem Buche, S. 946.

Benzaldehyd.

$C_6H_5 . COH$. Molek.-Gew. 106,05.

Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Er siedet bei 177—179^0 und hat das spezifische Gewicht 1,046—1,05. Er löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, wenig in Wasser (etwa in 300 Teilen).

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen verbrennt Benzaldehyd mit stark rußender Flamme und hinterläßt beim Glühen keinen Rückstand.

Chlor: 2 ccm Benzaldehyd gibt man in einen kleinen Porzellantiegel, stellt denselben auf einen Porzellanteller von geeigneter Größe, zündet mit der Bunsenflamme den Benzaldehyd an und stellt ein innen mit Wasser bespritztes, 2 L. fassendes Becherglas darüber, das man zuweilen etwas vom Teller abhebt, um die Luftzufuhr zu regulieren. Es ist zweckmäßig, einige Male die Flamme zu ersticken und das Becherglas mit etwas Wasser zu bespritzen, bevor man von neuem entzündet. Ist auf diese Art aller Benzaldehyd verbrannt, so spült man das Becherglas und den Teller mit wenig Wasser aus, bringt letzteres auf ein kleines Filter und spült mit Wasser nach, bis das Filtrat 20 ccm beträgt. Das Filtrat versetzt man nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure mit Silbernitratlösung, wobei nur eine sehr geringe Opaleszenz eintreten darf.

Anmerkung: Absolut chlorfrei ist der künstliche Benzaldehyd niemals. Außer der angegebenen, einfach ausführbaren Methode kann man auch auf folgende Art Chlor im Benzaldehyd nachweisen:

Organische Chloride (z. B. Benzylchlorid): 10 g Benzaldehyd destilliert man, fängt die zuerst übergehenden 10—12 Tropfen in 5 proz. alkoholischer Kalilauge auf, erhitzt diese Lösung einige Zeit am Rückflußkühler und verdunstet dann den Alkohol. Den Rückstand nimmt man in etwas Wasser auf, schüttelt zur Entfernung öliger Produkte mit Äther aus, versetzt nach Abgießen des Äthers die wäßrige Lösung

mit Salpetersäure und filtriert von der ausgeschiedenen Benzoesäure ab. Das Filtrat prüft man wie oben mit Silbernitratlösung auf Chlor.

Chlorbenzaldehyde: 2 ccm Benzaldehyd schüttelt man mit 40 ccm Wasser, gibt 6 g (chlorfreies) Natriumcarbonat zu, erwärmt gelinde und läßt 5 proz. (chlorfreie) Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis der Geruch nach Bittermandelöl fast vollkommen verschwunden ist. Verschwindet dabei nicht auch die Rotfärbung des zugesetzten Kaliumpermanganates, so setzt man tropfenweise Alkohol zu, bis Entfärbung eingetreten ist. Die Mischung filtriert man und versetzt mit verdünnter (chlorfreier) Schwefelsäure. Nach dem vollständigen Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoesäure auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in etwas Natriumcarbonatlösung gelöst und nach Zusatz von Kaliumnitrat zur Trockne verdampft und geglüht. Der Glührückstand wird mit Wasser und Salpetersäure zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitrat wie oben auf Chlorwasserstoff geprüft.

Nitrobenzol: Nach Marpurgo (Pharm. Zeitschr. f. Rußland 29, 205) gibt man in eine kleine Porzellanschale 2 Tropfen Phenol, 3 Tropfen Wasser und ein erbsengroßes Stück Kaliumhydroxyd. Man erwärmt vorsichtig zum Sieden und gibt den zu untersuchenden Benzaldehyd mit Wasser angeschüttelt zu. Nach anhaltendem Sieden entsteht an den Rändern der Flüssigkeit ein karmoisinroter Ring. Fügt man gesättigte Chlorkalklösung zu, so nimmt dieser Ring eine smaragdgrüne Farbe an, womit die Anwesenheit von Nitrobenzol nachgewiesen ist. Nitrobenzol in beträchtlicher Menge erhöht das spez. Gew. des Benzaldehydes, 5 ccm reiner Benzaldehyd wiegen bei $12{,}5^0$ = 5,205 bis 5,222 g; enthält er 25 Proz. Nitrobenzol, so wiegen 5 ccm = 5,39 und bei 50 Proz. Nitrobenzol = 5,57 g.

Man löst 1 g Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol und verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Alsdann gibt man granuliertes Zink und Schwefelsäure zu. Nach beendigter Wasserstoffentwickelung filtriert man die Flüssigkeit, dampft den Alkohol weg und weist eventuell aus Nitrobenzol gebildetes Anilin, wie folgt, nach: Die Hälfte des Filtrates versetzt man mit einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung und kocht kurze Zeit, wobei bei Anwesenheit von Anilin eine schwache Violettfärbung eintritt. Die andere Hälfte des Filtrates neutralisiert man mit Kalilauge und setzt Natriumhypochlorit zu. Bei Anwesenheit von Anilin tritt Violettfärbung auf.

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Benzaldehyd mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf das Volumen der letzteren nach vollkommener Trennung der Flüssigkeiten nicht zugenommen haben. Mischt man 3 ccm Benzaldehyd mit 10 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), so entstehen bei Gegenwart von Alkohol Gasentwickelung und rote Dämpfe.

Wasser: Benzaldehyd muß sich in der zehnfachen Menge Petroläther (Siedepunkt 50—75^0) vollkommen klar auflösen.

Benzoesäure: Der Benzaldehyd enthält immer etwas Benzoesäure, da er sich an der Luft leicht oxydiert. 1—3 Proz. sind auch im

reinsten Handelspräparat nichts Ungewöhnliches. Bis zu etwa 14 Proz. bleibt die Säure bei 15° im Benzaldehyd gelöst, bei höherem Gehalt scheidet sie sich krystallinisch ab. Zur Bestimmung der Benzoesäure löst man 10 g Benzaldehyd in 50 ccm verd. Alkohol (70 Volumproz.) und titriert mit Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,122048 g) unter Verwendung von Phenolphtalein.

Blausäure: 2 ccm Benzaldehyd schüttelt man mit 20 ccm Normalkalilauge, gibt einige Tropfen Ferrosulfatlösung zu und erwärmt bis nahe zum Sieden. Alsdann setzt man Salzsäure im Überschuß und einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff entsteht Berlinerblau.

Anmerkung: Blausäure ist im Bittermandelöl enthalten und kann deshalb in Benzaldehyd, der aus Bittermandelöl dargestellt wurde, enthalten sein. Das Bittermandelöl selbst kommt gewöhnlich mit der Bezeichnung „blausäurefrei“ oder „blausäurehaltig“ in den Handel. Das blausäurefreie Bittermandelöl ist nicht giftig. Natürliches, blausäurehaltiges Bittermandelöl kann man von künstlichem Benzaldehyd auch durch das Verfahren von Kremel unterscheiden, nach welchem blausäurehaltiges Bittermandelöl Benzoin liefert, künstlicher Benzaldehyd aber nicht. (Pharm. Zentralh. 30, 134.)

Benzoesäure.

$C_6H_5 . COOH$. Molek.-Gew. 122,05.

Von den Benzoesäuren des Handels kommen hier die offizielle Harzbenzoesäure und die chemisch reine aus Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid und Hippursäure dargestellte Säure in Betracht.

a) Die offizinelle Benzoesäure,

die aus Siambenzoe sublimiert sein soll, besteht aus weißlichen bis bräunlichgelben Blättchen oder nadelförmigen Krystallen, die einen seidenartigen Glanz und einen brenzlichen, benzoeartigen Geruch besitzen. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 249°.

Benzoesäure löst sich in 270 Teilen Wasser von 15°, leicht in heißem Wasser, in Äther, Alkohol, Benzin, Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Schüttelt man 0,2 g Benzoesäure während 15 Minuten öfter mit einer Mischung von 1 ccm Normal-Kalilauge und 20 ccm Wasser, filtriert und gibt zum Filtrat einen Tropfen Eisenchloridlösung, so erhält man einen rotbraunen bis schmutzigroten Niederschlag.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die offizinelle Benzoesäure muß in siedendem Wasser schmelzen, wenn mehr Säure verwendet wird, als sich in der betreffenden Wassermenge löst. Künstliche Benzoesäure schmilzt unter diesen Umständen nicht.

Anorganische und fremde organische Stoffe: Wird etwa 0,2—0,3 g Benzoesäure in einem Reagenzglase erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einer gelben bis bräunlichen Masse und sublimiert dann, wobei

kein oder nur ein sehr geringer brauner Rückstand bleiben darf. Jedenfalls darf keine Verkohlung stattfinden, die auf Zucker, Hippursäure, Weinsäure und Citronensäure hinweisen würde.

Salicylsäure: Die wäßrige Lösung der Benzoesäure, mit Eisenchloridlösung versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, darf keine Violettfärbung zeigen.

Sumatrabenzoesäure, Zimtsäure: 1 g Benzoesäure, mit 1 g Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser 10 bis 15 Minuten im verschlossenen Reagenzglase im siedenden Wasserbade erwärmt, darf nach dem Abkühlen keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen. (Vgl. auch Schachts Reaktion in Mercks Reag.-Verz. 1908, 228.)

Künstliche Säure: 1 g Benzoesäure soll mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche Flüssigkeit geben, die auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure wieder ausgeschieden wird. Setzt man zu dieser Mischung 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so soll nach 4 Stunden die rote Farbe des letzteren fast vollkommen verschwunden sein.

Hippursäure: 0,2 g Benzoesäure werden mit einigen Tropfen Wasser und 0,3 g reinem Ätzkalk zu einem Brei verarbeitet, getrocknet und geglüht. Es darf sich hierbei kein Ammoniak entwickeln.

Synthetische Benzoesäure: 0,4 g Benzoesäure werden mit 0,6 g chlorfreiem Calciumcarbonat und wenig Wasser gemischt, auf dem Dampfbade eingetrocknet und hierauf geglüht. Wird der Glührückstand mit Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, so darf die Flüssigkeit nur schwach opalisierend getrübt werden. Diese Probe, die einen Gehalt von Chlorbenzoesäure nachweisen und damit den Nachweis liefern soll, ob künstliche aus Benzalchlorid, Benzylchlorid, Benzotrichlorid usw. dargestellte Benzoesäure zugesetzt wurde oder nicht, hat keinen absoluten Wert. Es sind reine, künstliche Benzoesäuren im Handel, die ebensowenig Chlor enthalten als die aus Harz sublimierte, und ein Zusatz solch einer Säure läßt sich in der Harzbenzoesäure durch obige Reaktion auf Chlor nicht nachweisen. Nur grobe Verfälschungen mit minderwertiger, chlorhaltiger Benzoesäure lassen sich auf diese Art bestimmen. Man hat diese Reaktion bis jetzt beibehalten, weil man lange Zeit die künstliche Benzoesäure nicht frei oder doch annähernd frei von Chlorbenzoesäure darstellen konnte. (Zum Chlornachweis in Benzoesäure siehe Pharm. Zentralh. 1899, 183.) H. Hager benutzte zum Nachweis, ob Benzoesäure nur aus Harz sublimiert oder über Harz sublimiert wurde, das sogenannte cyanitierte Eisenchlorid, eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium, ein Reagens von zweifelhaftem Werte. (Pharm. Zentralh. 26, 392.) Es wird nach wie vor dem Lieferanten gegenüber Vertrauenssache sein, ob er die Säure nur aus Harz sublimiert hat, oder ob er künstliche Säure zugesetzt, d. h. ob er künstliche Säure über Harz mitsublimiert hat.

b) Die chemisch reine Benzoesäure

unterscheidet sich von der Harzbenzoesäure durch ihre rein weiße Farbe, farblose Lösung in Alkohol und Ammoniakflüssigkeit und den Mangel an brenzlichen Stoffen. Sie schmilzt in siedendem Wasser nicht, schmilzt bei 121,4° und siedet bei 249°.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und fremde organische Stoffe: 1 g Benzoesäure darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen. Im Reagenzglase erhitzt, muß sie vollständig sublimieren, ohne zu verkohlen. 1 g Benzoesäure muß sich in 20 ccm Schwefelsäure fast ohne Färbung oder doch nur mit gelblicher Farbe auflösen.

Chlorbenzoesäure: 0,4 g Benzoesäure, wie bei Harzbenzoesäure mit Calciumcarbonat geglüht und gelöst, dürfen mit Silbernitratlösung keine oder nach Verlauf von 5 Minuten doch nur eine sehr schwache Opaleszenz zeigen. (Vgl. Pharm. Zentralh. 1900, 449 und 529.)

Quantitative Bestimmung. Durch Titration mit Kalilauge läßt sich die Reinheit der Benzoesäure kontrollieren. Man löst zu diesem Zwecke 1 g Benzoesäure in 10 ccm Normal-Kalilauge, verdünnt mit 40 ccm Wasser und titriert unter Verwendung von Phenolphtalein mit Normal-Salzsäure. 1 ccm der verbrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,122048 g Benzoesäure.

Brenzkatechin.

$$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{O}H. \quad \text{Molek.-Gew. } 110{,}05.$$

Brenzkatechin besteht aus farblosen, glänzenden, schwach riechenden, rhombischen Blättchen oder säulenförmigen Krystallen, die sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser lösen. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Es schmilzt bei 104° und siedet bei 240—245°.

Die wäßrige Lösung des Brenzkatechins wird durch Eisenchlorid grün gefärbt; diese Lösung färbt sich mit wenig Natronlauge violett, im Überschuß der letzteren intensiv rot. Silbernitrat wird von Brenzkatechin schon in der Kälte reduziert, Fehlingsche Lösung erst beim Erhitzen. Die wäßrige Lösung wird sowohl von Bleiacetat als auch Bleiessig gefällt. (Unterschied von Resorcin und Hydrochinon. Resorcin wird in wäßriger Lösung durch Bleiessig, nicht aber durch Bleiacetat gefällt; Hydrochinon wird weder durch Bleiessig noch durch Bleiacetat gefällt.)

Farbenreaktionen: Chem. Zentralbl. 1898, II, 1282. Pharm. Zentralh. 39, 798. Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 252; 1889 und 34, 235; 1895.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Brenzkatechin darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Phenol: Die wäßrige Lösung (1 : 10) darf beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Fremde organische Stoffe: Brenzkatechin löst sich in Schwefelsäure mit schwacher Rosafärbung, eine Bräunung der Schwefelsäure darf nicht eintreten.

Quantitative Bestimmung. Man löst 0,5 g Brenzkatechin in 50 ccm Wasser und läßt unter Umschwenken allmählich konzentrierte wäßrige Bleiacetatlösung zufließen. Nach dem Absetzenlassen des gebildeten weißen Niederschlages ($C_6H_4O_2Pb$) prüft man mit Bleiacetatlösung, ob in der Lösung keine Fällung mehr erzeugt wird, und sammelt dann den Niederschlag auf einem gewogenen Filter. Man wäscht nochmals mit Wasser aus, trocknet den Niederschlag bei 100° und bringt ihn dann zur Wägung. Zur Kontrolle kann man den Trockenrückstand nach dem Wägen glühen, mit Salpetersäure lösen und nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als Sulfat fällen und als solches zur Wägung bringen.

1 g $PbC_6H_4O_2$ entspricht 0,3494 g Brenzkatechin, 1 g Bleisulfat entspricht 0,3632 g Brenzkatechin.

Bromoform.

$CHBr_3$. Molek.-Gew. 252,77.

Bromoform ist eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, welche sich sehr schwer in Wasser löst, aber mit Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther in allen Verhältnissen mischbar ist. Reinstes Bromoform hat das spez. Gew. 2,904, schmilzt bei 9° und siedet bei 149—150°. Das offizinelle Bromoform hat das spez. Gew. 2,829—2,833 und erstarrt bei 5—6°. Bei 148—150° müssen 90 Volumproz. des Chloroforms überdestillieren. Letzteres, das Bromoform des Deutschen Arzneibuchs, enthält etwa 4 Proz. absoluten Alkohol, wodurch es haltbarer ist als das alkoholfreie, weshalb aber der Siedepunkt, Schmelzpunkt und das spez. Gew. niedriger sind. Bromoform mit etwa 1 Proz. Alkohol hat das spez. Gew. 2,885.

Nicht flüchtige Stoffe: 20 ccm Bromoform müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Brom: Bromoform muß vollkommen farblos sein. Schüttelt man 5 ccm Bromoform mit 5 ccm Wasser und 1 ccm Jodzinkstärkelösung, so soll weder das Bromoform gefärbt noch die Stärkelösung sofort gebläut werden.

Bromwasserstoff: Schüttelt man 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lackmuspapier nicht sofort röten. Schichtet man das abgehobene Wasser vorsichtig über Silbernitratlösung, so darf an der Berührungsstelle kein trüber Ring entstehen.

Fremde organische Stoffe: Schüttelt man in einem mit Schwefelsäure gespülten Glaszylinder 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb 10 Minuten nicht färben.

Aldehyde: Schüttelt man 20 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Silbernitratlösung wenigstens eine halbe Stunde lang keine Reduktionserscheinung des Silbernitrats hervorrufen.

Über Zersetzung des Bromoforms unter dem Einfluß von Licht und Luft vgl. Berichte der Deutschen Pharm. Ges. Berlin 1905, 387.

Chinin.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$. Molek.-Gew. 324,21.

Das reine Chinin kommt meist als Hydrat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3\ H_2O$ in den Handel. Es ist ein weißes, krystallinisches, bitterschmeckendes Pulver, das an der Luft leicht verwittert, sein Wasser aber nur bei langsamem Trocknen bei 100° vollkommen verliert. Das Hydrat schmilzt bei 57°.

Das wasserfreie Chinin dagegen, das man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln erhält, schmilzt bei 174,6°. Zur Prüfung auf Reinheit verfährt man wie bei Chininsulfat, eventuell führt man dasselbe erst in das Sulfat über.

Die freie Base kann in alkoholischer Lösung mit Lackmoid titrimetrisch bestimmt werden. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure entspricht 0,03242 g Chinin (wasserfrei) oder 0,03783 g Chinin + 3 H_2O. Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 449 und 468.

Chininsulfat.

$(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2SO_4 + 8\ H_2O$. Molek.-Gew. 890,64.

besteht aus feinen, weißen Nadeln von bitterem Geschmack, bei 15° löslich in 800 Teilen Wasser, 100 Teilen Alkohol und 40 Teilen Glycerin, fast unlöslich in Chloroform und Äther; löslich in 25 Teilen siedendem Wasser und 6 Teilen siedendem Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung des Chininsulfats zeigt keine Fluoreszenz, wohl aber auf Zusatz von Schwefelsäure. 10 ccm der wäßrigen Lösung, mit 2 ccm Chlorwasser gemischt und mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, werden grün gefärbt. (Identitätsreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. 1908, 291 und Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 477; 1903.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und organische Stoffe: 1 g Chininsulfat darf beim Veraschen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen. Mit Salpetersäure oder Schwefelsäure durchfeuchtet, darf sich das Salz kaum färben. Löst man 1 g Chininsulfat bei 40—50° in 7 ccm einer Mischung von 2 Vol. Chloroform und 1 Volumen absolutem Alkohol auf, so muß eine klare Lösung entstehen, die sich beim Erkalten nicht trübt.

Saures schwefelsaures Chinin: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral oder schwach alkalisch.

Chininhydrochlorid: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Salicylsäure: Dieselbe Lösung darf durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt werden.

Fremde Chinaalkoloide: Man übergießt 2 g bei 40—50° vollständig verwittertes Chininsulfat mit 20 ccm Wasser und stellt die Mischung eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln in ein

Wasserbad von 60—65°. Hierauf kühlt man die Mischung auf 15° ab und läßt sie bei dieser Temperatur 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen, worauf man sie durch ein trockenes Leinwandstückchen abpreßt und die erhaltene Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtriert. 5 ccm des 15° zeigenden Filtrats werden allmählich mit Ammoniakflüssigkeit (von 15° und 0,96 spez. Gew.) versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Zu dieser Auflösung sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit gebraucht werden. (Vgl. Apoth.-Ztg. **1903**, 439, Pharm. Ztg. **1904**, 939 und **1909**, 919.) Bemerkt sei, daß das deutsche Arzneibuch 1 Proz. Nebenalkaloide zuläßt.

Außer dieser Kernerschen Methode, die für gewöhnlich genügt, kann man sich der Methode von C. Hielbig (Pharm. Zeitschr. f. Rußland 27, 257 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 120; 1889) bedienen, besonders wenn es von Interesse ist, welches der Chinaalkaloide als Verunreinigung vorhanden ist. Quantitativ arbeitet man nach W. Koppeschaar (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 362; 1885), der 1. die Herapathitmethode, 2. die Trennung mittels Äther und 3. die optische Methode vorschlägt. (Siehe auch O. Hesse, Annal. d. Chem. 243, 131.)

Da eine Verunreinigung des Chininsulfats durch andere Chinabasen meistens aus Cinchonidin besteht, bei dessen Abwesenheit man sich für gewöhnlich auch die Prüfung auf andere Basen schenken kann, so mögen hier zwei einfache Methoden wiedergegeben werden:

In einem geräumigen Reagenzglase übergießt man 0,7 g Chininsulfat mit 20 Tropfen verdünnter Salzsäure und 7 ccm Wasser, gibt 7 ccm krystallisiertes, thiophenfreies Benzol zu und erwärmt im Wasserbade auf 60—70°. Nach Zusatz von 3 ccm Ammoniakflüssigkeit wird die Mischung gut durchgeschüttelt, in einen kleinen Scheidetrichter gegossen und nach dem Absetzen der wäßrigen Flüssigkeit letztere abgelassen. Man läßt die Benzollösung etwa eine halbe Stunde bis zum Auskrystallisieren des Chinins stehen, filtriert durch ein trockenes Filter und läßt das Filtrat nochmals bis zum Krystallisieren stehen. Hat das zu prüfende Chininsulfat 1 Proz. Cinchonidin, so kann man nach 3—4 Stunden neben dem eventuell noch auskrystallisierten Chinin (rhombische Krystalle) federartige Gruppen feiner Nadeln erkennen, wozu man sich am besten der Lupe bedient. War mehr Cinchonidin vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung dieser Nadeln schneller und reichlicher (bei 5 Proz. etwa in ½ Stunde), war weniger als 1 Proz. vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung erst bei langsamem Verdunsten der Lösung in einigen Tagen. Um Täuschungen zu vermeiden, ist es nötig, die Krystalle in der Flüssigkeit zu beobachten, da im oberen Teile des Reagenzglases sich Krystalle beim Verdunsten des Benzols abscheiden. (Wood und Barret, Chemical News 48, 3.)

Einfach ist auch folgende Prüfung:

Man löst 4 g Chininsulfat in 120 ccm siedendem Wasser und läßt die Lösung unter öfterem Umschütteln auf 50° erkalten. Hierauf filtriert man vom ausgeschiedenen Chininsulfat ab, dampft das Filtrat auf 10 ccm ein, bringt es in eine kleine Stöpselflasche und schüttelt es nach dem Erkalten mit 10 ccm Äther und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Nachdem

das Ganze 24 Stunden lang an einem kühlen Orte gestanden, sammelt man die ausgeschiedenen cinchonidin-, eventuell auch cinchoninhaltigen Chininkrystalle auf einem gewogenen Filter, wäscht mit wenig Äther und trocknet bei 100°. Sie dürfen nicht mehr als 0,12 g wiegen.

Chinidin: Man löst 1 g Chininsulfat in 30 ccm siedendem Wasser. läßt erkalten und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Kaliumjodidlösung und zur Vermeidung amorpher Ausscheidungen mit etwas 90 proz. Alkohol. Es soll keine oder doch nur minimale Abscheidung krystallisierten Chinidinhydrojodids entstehen. Ist letzteres der Fall, so sammelt man die Krystalle auf einem kleinen Filter, wäscht mit wenig Wasser aus und trocknet. Das Gewicht der Krystalle entspricht annähernd der in 1 g Chininsulfat enthaltenen Menge Chinidinsulfat.

Wassergehalt: Das Deutsche Arzneibuch verlangt, daß das Chininsulfat bei 100° getrocknet nicht mehr als 16,2 Proz. Wasser verliert, was einem Salze mit 8 H_2O entsprechen würde. Über die Bestimmung des Wassergehaltes siehe auch weiter unten bei Chininhydrochlorid.

Chininhydrochlorid,

$C_{20}H_{24}O_2N_2HCl + 2\,H_2O$. Molek.-Gew. 396,71.

das nach dem Sulfat das wichtigste und gebräuchlichste Chininsalz ist, besteht aus weißen, oft büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich bei 15° in 34 Teilen Wasser und in 3 Teilen Alkohol lösen. Die Lösungen fluoreszieren nicht.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: wie beim Sulfat.

Saures Chininhydrochlorid: wie beim Sulfat. (Für gewöhnlich reagiert die Lösung des Handelspräparates gegen Lackmuspapier schwach alkalisch.)

Chininsulfat: Die wäßrige Lösung (1 : 50) darf durch Chlorbaryumlösung nur sehr schwach getrübt werden.

Baryumchlorid: Die wäßrige Lösung (1 : 50) darf durch Schwefelsäure nicht verändert werden.

Wassergehalt: Trocknet man Chininhydrochlorid bei 100°, so darf es nicht mehr als 9,1 Proz. an Gewicht verlieren. Schneller kann man sich über den Krystallwassergehalt des Chininhydrochlorids orientieren, wenn man dasselbe in folgender Weise maßanalytisch bestimmt: In eine Glasstöpselflasche (von 150 ccm Rauminhalt) gibt man 100 ccm absoluten Alkohol und einige Tropfen einer 1 proz. wäßrigen Poiriers Blau-Lösung und läßt tropfenweise $^1/_5$ N.-Kalilauge zufließen, bis die blaue Farbe der Lösung in Rot übergegangen ist und auch beim Schütteln in verschlossener Flasche nicht mehr in Blau zurückgeht. Alsdann gibt man 1 g Chininhydrochlorid zu, wobei die blaue Farbe zurückkehrt. Auf Zusatz von 12,6 ccm $^1/_5$ N.-Kalilauge darf dieselbe noch nicht in Rot umschlagen, wenn das Präparat nicht mehr als 9 Proz. Wasser enthält. Eventuell läßt sich durch Austitrieren auf Rotfärbung bestimmen, wie stark das untersuchte Salz verwittert ist. Nach jedem

Zusatz von Lauge ist die Flasche zu verschließen, da sonst durch den Kohlensäuregehalt der Luft Fehler entstehen können. (Der Indikator ist sehr säureempfindlich, wodurch es auch ermöglicht wird, die an Chinin gebundene Mineralsäure mit Lauge wie eine freie Säure zu titrieren. Näheres siehe Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 469; 1903.) Verwendet man unter oben genannten Bedingungen 1 g Chininsulfat, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, in der man aber den Farbenumschlag ebenfalls gut erkennen kann. Letzterer darf bei richtigem Wassergehalt nicht vor Zugabe von 11,2 ccm $^1/_5$ N.-Kalilauge erfolgen.

Fremde Chinaalkaloide: 2 g Chininhydrochlorid löse man in einer Porzellanschale in 20 ccm Wasser bei 60°, gebe 1 g zerriebenes, nicht verwittertes Natriumsulfat zu und arbeite mit einem Pistill die Masse gut durch. Nach dem Erkalten stelle man die Schale in Wasser von 15°, lasse eine halbe Stunde bei dieser Temperatur stehen, filtriere durch ein trockenes Filter von 7 cm Durchmesser und prüfe 5 ccm des Filtrates nach Kerner wie beim Sulfat.

Andere Chininsalze prüft man mit Berücksichtigung ihres sauren oder neutralen Charakters und der betreffenden Säure wie das Sulfat oder Chlorid, indem man sie nötigenfalls in letztere überführt.

Chloralhydrat.

$CCl_3 . COH . H_2O$. Molek.-Gew. 165,40.

Chloralhydrat besteht aus farblosen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen, die bei 49° sintern und bei 53° geschmolzen sind. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, langsam und weniger leicht in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer, in anderen Lösungsmitteln reagiert Chloralhydrat neutral.

Übergießt man Chloralhydrat mit Kalilauge, so tritt Chloroformgeruch auf. (Identitäts- und Farbenreaktionen des Chloralhydrats siehe Mercks Reag.-Verz. 1908, 292.) Zur Unterscheidung des Chloralhydrats vom Butylchloralhydrat kann man sich folgender Probe bedienen: Behandelt man etwas Chloralhydrat mit einer Lösung von Pyrogallussäure in konz. Schwefelsäure, so bleibt es in der Kälte ungefärbt, liefert aber bei vorsichtigem gelinden Erwärmen eine schöne blaue und sehr sensible Färbung. Butylchloralhydrat gibt hingegen eine weinrote Färbung. (Pharm. Ztg. 1904. 91.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Chloralhydrat darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung des Chloralhydrats (1 : 10) darf durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden und darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

Chloralalkoholat: Übergießt man 1 g Chloralhydrat in einer Porzellanschale mit 1 ccm roher Salpetersäure, so darf bei Zimmertemperatur oder bei 3—4 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade

keine gelbliche Färbung entstehen, auch dürfen sich bei 10 Minuten langem Erwärmen keine gelblichen Dämpfe entwickeln. Das Deutsche Arzneibuch IV. gibt folgende Prüfung an: „0,2 g Chloralhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln.“ Da letztere Probe zuweilen zu Irrtümern Veranlassung gibt, ist die Probe mit Salpetersäure vorzuziehen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Chloralhydrat, in einem mit Schwefelsäure gespülten Glase mit 10 ccm Schwefelsäure geschüttelt, darf letztere innerhalb einer Stunde nicht färben. Chloralhydrat, das medizinisch verwendet werden soll, muß folgender verschärfter Prüfung genügen: Löst man 2 g Chloralhydrat in einer vorher mit Schwefelsäure gespülten Glasstöpselflasche in 10 ccm Schwefelsäure (vom spez. Gew. 1,84) und gibt 4 Tropfen Formaldehyd (40 proz.) zu, so darf sich die Mischung innerhalb einer halben Stunde nicht färben. (Mercks Jahresber. 1910, 150.)

Quantitative Bestimmung. Chloralhydrat setzt sich schon in der Kälte mit Kalilauge quantitativ in Chloroform und ameisensaures Kalium um:

$$CCl_3 . COH . H_2O + KOH = CHCl_3 + HCO . OK + H_2O.$$

5 g Chloralhydrat löst man in 50 ccm Normal-Kalilauge, gibt Phenolphtalein zu und titriert das überschüssige Kali sofort mit Normal-Salzsäure. Die zur Umsetzung verbrauchten ccm Kalilauge multipliziert man mit 0,1654, um die in 5 g der angewendeten Substanz enthaltene Menge Chloralhydrat zu erhalten. Enthält das Chloralhydrat etwas freie Salzsäure, so gibt man 10 g in einen 100-ccm-Meßkolben, setzt 0,5 g Calciumcarbonat und 50 ccm Wasser zu und schüttelt einige Minuten gut durch. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt gut und filtriert. 50 ccm des Filtrates gibt man in 50 ccm Normal-Kalilauge und verfährt, wie oben angegeben.

Wallis gibt folgende Methode an: In einer geeigneten Glasflasche mit gut schließendem Glasstöpsel löst man 0,1 g Chloralhydrat in 10 ccm Alkohol, gibt 10 ccm Normalnatronlauge zu und erhitzt die Mischung 3 Stunden lang (gut verschlossen) im Wasserbade. Man neutralisiert die resultierende Mischung mit Normalschwefelsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator und titriert das vorhandene Natriumchlorid mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung. Die Berechnung ergibt sich aus der Umsetzungsgleichung: $CCl_3CH(OH)_2 + 5\,NaOH = 3\,NaCl + 2\,HCOONa + 3\,H_2O$. Es sollen nicht weniger als 18,1 und nicht mehr als 18,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung verbraucht werden. (Pharm. Journ. 1906, 162.) Vgl. auch Pharm. Ztg. 1908, 278.

Rupp gibt folgende jodometrische Bestimmung an: In eine Glasstöpselflasche gibt man 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und 2,5 ccm Normal-Kalilauge. Zu dieser Mischung fügt man 10 ccm einer 1 proz. Chloralhydratlösung (nicht umgekehrt!) und läßt 5—10 Minuten lang stehen. Nach der Verdünnung mit ca. 50 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (25 proz.) wird mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Es sollen

zwischen 12,9 und 13,5 ccm verbraucht werden, was 100—95 Proz. Chloralhydrat entspricht. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$CCl_3CH(OH)_2 + 2\,J = 2\,HJ + CO_2 + CHCl_3.$$

Also 1 ccm Jodlösung = 0,00827 g Chloralhydrat. (Archiv der Pharm. **1903**, 326.)

Chloroform.

$CHCl_3$. Molek.-Gew. 119,39.

Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche. Reinstes Chloroform hat das spez. Gew. 1,502 und den Siedepunkt 62°. Das Chloroform, wie es zu medizinischen Zwecken verwendet wird, soll nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches das spez. Gew. 1,485—1,489 und den Siedepunkt 60—62° haben. Der niedrigere Siedepunkt und das niedrigere spez. Gewicht haben ihren Grund in einem Gehalt von ca. 1 Proz. Alkohol, wodurch das Präparat haltbarer wird. (Über die Bedeutung des Alkohols zur Konservierung des Chloroforms vgl. Adrian, Chem.-Ztg. **27**, Rep. 160, 177; 1903.)

Chloroform löst sich nur wenig in Wasser (in etwa 150 Teilen), leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Ölen. Erwärmt man Chloroform mit Kalilauge und Acetanilid, so tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 ccm Chloroform dürfen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lackmuspapier nicht röten und über Silbernitratlösung geschichtet an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten keinen trüben Ring zeigen. (Über die Zersetzung des Chloroforms durch Luft und Licht vgl. Berichte der Deutsch. pharm. Ges. Berlin 1905, 387.)

Chlor: Schüttelt man 5 ccm Chloroform mit 3 ccm Wasser und 2 ccm Jodzinkstärkelösung, so darf weder das Chloroform gefärbt noch die Stärkelösung gebläut werden.

Fremde organische Stoffe: In einem mit konz. Schwefelsäure gespülten Glasstöpselglas schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 15 ccm konz. Schwefelsäure und 4 Tropfen Formaldehyd (40 proz.). Innerhalb einer halben Stunde darf sich die Schwefelsäure nicht färben. (Über die Aufbewahrung des Narkose-Chloroforms vgl. Mercks Jahresberichte **1902**. 43.) Vgl. auch Ztschr. f. angew. Chem. **23**, 1546; 1910,

Phosgen: Chloroform soll nicht erstickend riechen. 20 ccm Chloroform versetzt man mit einer Lösung von 3 Tropfen Anilin in 5 ccm Benzol. Bei Anwesenheit von Chlorkohlenstoff entsteht eine Trübung oder ein krystallinischer Niederschlag von Phenylharnstoff. (Scholvien, Pharm. Zentralh. **34**, 611.) Schichtet man in einem Reagenzglase Barytwasser über Chloroform, so darf sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten kein Häutchen bilden.

Alkohol: Alkoholfreies Chloroform darf Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Einen größeren Gehalt von Alkohol kann man nach H. Hager durch Ausschütteln von Chloroform mit einer Mischung von 4 Volum Glycerin und 1 Volum Wasser in einem graduierten Zylinder ermitteln. Maßanalytisch kann man den Alkohol nach Nicloux bestimmen. Näheres siehe Chem. Zentralbl. **1906**, 362 oder Pharm. Ztg. **1906**, 688.

Aldehyd: Die Probe, wie sie vom österreichischen Arzneibuch angeführt wird (frisch zerstoßene erbsengroße Stücke von Ätzkali, mit Chloroform in einem gut verschlossenen Glasstöpselglase geschüttelt, dürfen sich innerhalb 12 Stunden nicht gelblich färben), ist nicht ratsam, da dieselbe nur von alkoholfreiem Chloroform ausgehalten wird. Auf alle Fälle muß man ein Ätzkali dazu verwenden, das unter 80 Proz. KOH enthält. (Vgl. Linke, Apoth.-Ztg. **1910**, 248.)

Quantitative Bestimmung. Eine volumetrische Bestimmung von Chloroform beschreibt L. de Saint-Martin, in Compt. rend. **106**, 492, eine jodometrische Vortmann, Chem. Analyse organ. Stoffe, **1891**, 102 und 401.

Diäthylbarbitursäure. (Veronal.)

$$(C_2H_5)_2C\begin{matrix} \diagup CO-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{matrix}CO. \quad \text{Molek.-Gew. } 184{,}12.$$

Diäthylbarbitursäure oder Veronal bildet ein weißes, krystallinisches, schwach bitter schmeckendes Pulver, das sich in etwa 145 Teilen kaltem und in 12 Teilen siedendem Wasser löst. In Äther, Aceton, Essigäther, warmem Alkohol und Alkalien ist es leicht löslich, schwerer in Chloroform und Eisessig. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer. Schmelzpunkt 191°. Die Lösung von 0,05 g Veronal in 10 ccm Wasser gibt nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und einigen Tropfen Millons Reagens einen weißen, gallertartigen Niederschlag, der sich bei reichlichem Zusatz des Fällungsmittels wieder auflöst. Werden 5 ccm Kalilauge mit 0,1 g Veronal gekocht, so entweicht Ammoniak.

Prüfung auf Verunreinigungen. Salz- und Schwefelsäure: Die Lösung von 0,1 g Veronal in 20 ccm Wasser darf weder durch Baryumnitratlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Organische Verunreinigungen: Veronal soll sich in Schwefelsäure ohne Färbung lösen. Beim Schütteln mit Salpetersäure darf es sich nicht färben.

Anorganische Verunreinigungen: 0,1 g Veronal bringt man auf den Deckel eines Platintiegels und erhitzt denselben auf einem Asbestteller. Das Präparat soll bis auf einen äußerst schwachen Anflug von Kohle sublimieren. Nach dem Glühen darf nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterbleiben.

Veronal-Natrium.

$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>C<\!\frac{CO\,.\,N\,.\,Na}{CO\,.\,N\,.\,H}\!>CO.\quad \text{Molek.-Gew. } 206{,}11.$$

Weißes, bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver. das in Wasser sehr leicht (1 : 5) löslich ist. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. In der konzentrierten wäßrigen Lösung (1 : 5) erzeugen Mineralsäuren sowie Essigsäure einen voluminösen weißen Niederschlag.

Veronal-Natrium läßt sich unter Anwendung von Methylorange oder Kongorot als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure titrieren. 1 ccm der letzteren entspricht 0,02061 g Veronalnatrium.

Zum gerichtlichen Nachweis des Veronals vgl. Pharm. Zentralh. **1908**, 1041.

Essigäther.

$C_2H_5\,.\,CO\,.\,OCH_3$. Molek.-Gew. 88,06.

Essigäther ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem, erfrischendem Geruch. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und mit 17 Teilen Wasser.

Vollkommen reiner, wasser- und alkoholfreier Essigäther hat das spez. Gewicht 0,9068 und siedet bei 77°. Das reine Handelsprodukt, wie es auch arzneilich Verwendung findet, hat das spez. Gewicht 0,900 bis 0,904 und siedet bei 74—76°. Letzteres enthält noch Spuren von Wasser und Alkohol.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 50 ccm Essigäther dürfen beim Verdunsten auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen.

Freie Säure (Essigsäure): Wirft man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in Essigäther, so darf es nicht sofort gerötet werden.

Amylverbindungen und Buttersäureester: Übergießt man Filtrierpapier mit Essigäther und läßt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so darf kein Geruch nach fremden Estern auftreten. sobald der Geruch nach Essigäther verschwunden ist.

Amylalkohol und organische Verunreinigungen: Schichtet man einige ccm Essigäther über Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone entstehen.

Wasser und Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Essigäther mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung eine Minute lang kräftig durch, so darf eine kaum merkliche Zunahme der Chlorcalciumlösung stattfinden.

Anmerkung: Schüttelt man mit Wasser aus, so nimmt das Volumen des Wassers um 2—2,5 ccm zu, infolge Aufnahme von Essigäther, aber auch der Essigäther nimmt Wasser auf. Die Benützung einer kaltgesättigten Chlorcalciumlösung in Wasser läßt eine bessere Beurteilung des Wasser- oder Alkoholgehaltes zu, da Wasser und Alkohol vollständig von der Chlorcalciumlösung aufgenommen werden. Ein mehr

als zulässiger Wassergehalt ist auch an der trüben Löslichkeit in Benzol kenntlich. 1 ccm (offizineller) Essigäther muß sich in 10 ccm Benzol klar lösen. Vollkommen wasserfreier Essigäther mischt sich auch mit offizinellem Paraffinöl klar.

Der Alkoholgehalt für steueramtliche Zwecke wird in analoger Weise wie bei Äthylbutyrat bestimmt.

Essigsäure.

$CH_3 . COOH$. Molek.-Gew. 60,03.

Reine Essigsäure kommt im Handel in verschiedener Stärke vor. Die wichtigste Sorte ist die 96—99 proz. mit dem spez. Gewicht 1,064 bis 1,060, wie sie vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben wird. Diese wie auch die weniger konzentrierten Sorten des Handels müssen die unten angegebenen Proben aushalten, wenn sie für rein gelten sollen.

Die konzentrierte Essigsäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich. Die 96—99 proz. Säure soll nicht unter 9,5° erstarren und eine Siedetemperatur von 110—117° aufweisen. Die vollkommen wasserfreie Säure siedet bei 118°.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 g Essigsäure dürfen beim Verdunsten nicht mehr als 1 mg Rückstand hinterlassen.

Metalle und Erden: 20 g Essigsäure, mit 80 g Wasser verdünnt, dürfen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Braunfärbung zeigen. 10 g Essigsäure, mit 90 g Wasser verdünnt, müssen, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, auch nach längerem Stehen in der Wärme auf Zusatz von Schwefelammon und Ammonoxalatlösung unverändert bleiben.

Arsen: 2 ccm Essigsäure, mit 6 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, dürfen innerhalb einer Stunde keine Färbung zeigen. Besser als Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens), welches meistens schwach gelblich gefärbt ist, verwendet man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Natrium in Salzsäure. Man stellt letztere her, indem man 1 Teil unterphosphorigsaures Natrium mit 2 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 anreibt und nach 10 Minuten durch Glaswolle von gebildetem Chlornatrium abfiltriert. Dieses Reagens ist vollkommen farblos und empfindlicher als Zinnchlorürlösung.

Schwefelsäure: Eine zum Sieden erhitzte Lösung von 10 g Essigsäure in 150 ccm Wasser darf nach Zusatz von Chlorbaryumlösung auch nach mehrstündigem Stehen keine Bildung von Baryumsulfat erkennen lassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 5 g Essigsäure in 50 ccm Wasser darf nach Zugabe von 1 ccm Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Empyreuma, Ameisensäure und schweflige Säure: 0,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung, mit 15 ccm Wasser verdünnt,

dürfen innerhalb $^1/_4$ Stunde durch 5 g Essigsäure nicht entfärbt werden. Eine frisch bereitete Mischung von Essigsäure und Schwefelwasserstoffwasser muß klar sein.

Eine Mischung von 1 g der zu prüfenden Essigsäure, 1 g Natriumacetat, 10 ccm Wasser und 5 ccm Quecksilberchloridlösung erhitzt man eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbade. Nach dieser Zeit darf sich keine Abscheidung von Quecksilberchlorür bemerkbar machen. — Quantitativ kann man die Ameisensäure in folgender Weise bestimmen: 5 ccm Essigsäure gibt man in eine Lösung von 5 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser, fügt 40 ccm Quecksilberchloridlösung (5 proz.) zu und erhitzt im Dampfbade am Rückflußkühler 2 Stunden lang. Das abgeschiedene Quecksilberchlorür wird zur Wägung gebracht, wie bei der Bestimmung der Ameisensäure auf Seite 926 beschrieben worden ist. Das gefundene Gewicht desselben mit 0,097726 multipliziert ergibt die gesuchte Menge Ameisensäure. (Vgl. Apoth. Ztg. 1910,727.)

Die zu technischen Zwecken, wie z. B. in der Farbenindustrie, verwendete Essigsäure hat nur geringeren Anforderungen zu entsprechen, und muß man in diesem Falle die oben angegebenen Prüfungen entsprechend abschwächen. Für eine solche Säure kommt in erster Linie der Gehalt in Betracht, der durch Titrieren zu bestimmen ist.

Quantitative Bestimmung.

1. Durch Titration: Die mit Wasser verdünnte Essigsäure titriert man mit Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,06003 g Essigsäure.

2. Eine gasvolumetrische Bestimmung beschreibt H. Kux in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 138; 1893.

3. Durch Bestimmung des spez. Gewichtes unter Benützung der Tabelle von Oudemann: Beim Mischen der konzentrierten Essigsäure mit Wasser tritt eine Kontraktion ein und ein dadurch bewirktes Steigen des spez. Gewichtes, dessen Maximum dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O$ der Orthoessigsäure $[CH_3C(OH)_3]$ entspricht. Letzteres enthält 77 Proz. Säure und hat das spez. Gewicht 1,0748. Bei weiterem Verdünnen mit Wasser nimmt dann das spez. Gewicht wieder ab, so daß eine 51 proz. Säure fast dasselbe spez. Gewicht hat wie eine 97 proz. Das spez. Gewicht über 1,0553 entspricht zwei Säuren von verschiedener Stärke. Man bestimmt deshalb das spez. Gewicht der zu untersuchenden Säure, und wenn sie ein spez. Gewicht über 1,0553 hat, verdünnt man sie mit nicht zu viel Wasser. Nimmt das spez. Gewicht zu, so war die Säure stärker als 77 Proz., nimmt es ab, so war sie schwächer als 77 Proz. Das übrige ist aus der umstehenden Tabelle ersichtlich.

Das wichtigste Rohprodukt für die Essigsäurefabrikation ist das **technische Calciumacetat**, das sich, mehr oder weniger mit Calciumcarbonat, empyreumatischen und zersetzten organischen Stoffen verunreinigt, als eine graue bis braune Masse im Handel befindet. Für seine Wertbestimmung ist der Gehalt an reinem essigsauren Kalk bzw. an Essigsäure maßgebend, weshalb man sich bei seiner Prüfung auf die Bestimmung des Essigsäuregehaltes beschränken kann, die nach Frese-

Volumgewicht der Essigsäure bei 15° nach Oudemann.

Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.
1,0007	1	1,0363	26	1,0623	51	1,0747	76
1,0022	2	1,0375	27	1,0631	52	1,0748	77
1,0037	3	1,0388	28	1,0638	53	1,0748	78
1,0052	4	1,0400	29	1,0646	54	1,0748	79
1,0067	5	1,0412	30	1,0653	55	1,0748	80
1,0083	6	1,0424	31	1,0660	56	1,0747	81
1,0098	7	1,0436	32	1,0666	57	1,0746	82
1,0113	8	1,0447	33	1,0673	58	1,0744	83
1,0127	9	1,0459	34	1,0679	59	1,0742	84
1,0142	10	1,0470	35	1,0685	60	1,0739	85
1,0157	11	1,0481	36	1,0691	61	1,0736	86
1,0171	12	1,0492	37	1,0697	62	1,0731	87
1,0185	13	1,0502	38	1,0702	63	1,0726	88
1,0200	14	1,0513	39	1,0707	64	1,0720	89
1,0214	15	1,0523	40	1,0712	65	1,0713	90
1,0228	16	1,0533	41	1,0717	66	1,0705	91
1,0242	17	1,0543	42	1,0721	67	1,0696	92
1,0256	18	1,0552	43	1,0725	68	1,0686	93
1,0270	19	1,0562	44	1,0729	69	1,0674	94
1,0284	20	1,0571	45	1,0733	70	1,0660	95
1,0298	21	1,0580	46	1,0737	71	1,0644	96
1,0311	22	1,0589	47	1,0740	72	1,0625	97
1,0324	23	1,0598	48	1,0742	73	1,0604	98
1,0337	24	1,0607	49	1,0744	74	1,0580	99
1,0350	25	1,0615	50	1,0746	75	1,0553	100

nius (Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 315; 1866, ferner 14, 172; 1875 und 47, 597, 1908. Vgl. auch Jedlička, ebenda 49, 97; 1910 und Gladding, ebenda 49, 131; 1910) durch Destillation mit Phosphorsäure in folgender Weise vorgenommen wird.

In eine tubulierte Retorte von geeigneter Größe, deren Hals man in stumpfem Winkel gebogen und mit einem Liebigschen Kühler luftdicht verbunden hat, gibt man 5 g des zu prüfenden Calciumacetates, setzt 50 ccm Wasser und 50 ccm Phosphorsäure (frei von flüchtigen Säuren) vom spez. Gewicht 1,2 zu und erhitzt die Mischung auf dem Sandbade, bis fast alle flüchtigen Teile derselben überdestilliert sind, d. h. bis fast zur Trockne. Das Destillat wird unter sorgfältiger Vermeidung von Verlusten in einem 250 ccm fassenden Maßkölbchen aufgefangen. Nach dem Erkalten des Retorteninhaltes fügt man zu dem Rückstand 50 ccm Wasser und destilliert abermals bis fast zur Trockne ab. Dieselbe Operation wird dann noch ein drittes Mal ausgeführt und hierauf das gesamte Destillat mit Wasser auf 250 ccm ergänzt. 50 ccm dieser Mischung titriert man mit Normal-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein. Es entspricht 1 ccm Normal-Natronlauge 0.06003 g Essigsäure oder 0,07907 g Calciumacetat. Die verbrauchte Anzahl ccm Natronlauge, mit 6.003 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des untersuchten Präparates an Essigsäure (CH_3COOH), mit 7,9069 multipliziert, den Prozentgehalt an wasserfreiem Calciumacetat [$Ca(C_2H_3O_2)_2$].

Die dreifache Destillation, wie sie oben angegeben ist. läßt sich durch eine Abänderung des Verfahrens umgehen. Zu diesem Zwecke verbindet man die tubulierte Retorte mit einem Dampfkesselchen oder in Ermangelung eines solchen mit einem geeigneten Glaskolben in der Art, daß die Zuleitung des Dampfes zur Retorte jederzeit bewerkstelligt oder unterbrochen werden kann. Der Dampf selbst muß mittels eines gebogenen Glasrohres bis auf den Boden der Retorte geleitet werden können. Sobald nun die oben erwähnte Mischung durch Erhitzen auf dem Sandbade den größten Teil ihrer flüchtigen Stoffe durch Abdestillieren abgegeben hat, läßt man Dampf durch den dicklichen Rückstand streichen und vermindert gleichzeitig das Erhitzen des Sandbades. Als Vorlage benützt man bei der Dampfdestillation ein Meßkölbchen von 500 ccm. Die Destillation wird unterbrochen, sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagieren, das Meßkölbchen wird alsdann bis zur Marke mit Wasser gefüllt und der Inhalt desselben durch Umschütteln gemischt. Bei Verwendung von 5 g essigsaurem Kalk und der obigen Berechnung titriert man 100 ccm der so erhaltenen Essigsäurelösung.

Bei dieser Essigsäurebestimmungsmethode werden die im essigsauren Kalk enthaltenen kleinen Mengen von homologen Säuren (Propionsäure, Buttersäure usw.) mit der Essigsäure mitbestimmt und als solche in Rechnung gebracht, was für die Technik für gewöhnlich nicht von Belang ist. Sollte aber ein besonderer Wert auf die Eruierung dieser Säuren gelegt werden, so empfiehlt sich das von E. Luck (Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, 184; 1871) angegebene Prüfungsverfahren, das auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze der genannten Säuren in absolutem Alkohol beruht. (Vgl. auch Pharm. Ztg. **1910**, 810.)

Das in der beschriebenen Weise erhaltene Destillat wird mit Baryumhydroxyd neutralisiert, zur Trockne verdampft und mit 800 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Die so erhaltene Lösung, welche die Baryumsalze der homologen Säuren und auf 100 ccm 0,0284 g Baryumacetat enthält, wird nach dem Erkalten filtriert und nach dem Verdunsten des Alkohols in wäßriger Lösung das Baryum durch Schwefelsäure gefällt und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. Von dem gefundenen Gewichte des letzteren wird als Korrektur für das in 800 ccm Alkohol in Lösung gegangene Baryumacetat 0,2072 g in Abzug gebracht und die so restierende Menge Baryumsulfat auf essigsauren Kalk umgerechnet. (1 g Baryumsulfat = 0,6774 g Calciumacetat.) Die so gefundene Menge Calciumacetat wird von der durch Titrierung gefundenen Menge abgezogen.

Enthält der zu prüfende essigsaure Kalk bemerkenswerte Mengen von Chlorcalcium, so ist das bei dem beschriebenen Verfahren erhaltene Destillat salzsäurehaltig. Man prüft dasselbe daher, indem man einen Teil desselben mit Salpetersäure und Silbernitratlösung versetzt. Entsteht nur eine schwache Opaleszenz, so kann von der Berücksichtigung der minimalen Salzsäurespuren abgesehen werden, tritt aber auf Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag von Chlorsilber ein, so muß der

Gehalt des Destillates an Salzsäure titrimetrisch mit Normal-Silbernitratlösung oder durch Wägung des entstandenen Chlorsilbers festgestellt und in Rechnung gebracht werden.

Formaldehyd.

HCHO. Molek.-Gew. 30,02.

Formaldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischen läßt. Das spez. Gewicht der Handelsware schwankt je nach dem Gehalt von Formaldehyd und Methylalkohol zwischen 1,08 und 1,095, der Gehalt an Formaldehyd zwischen 35 und 40 Proz. Die reinste Handelsware ist die für medizinische Zwecke verwendete. Das Deutsche Arzneibuch verlangt ein spez. Gew. von 1,079—1,081 und etwa 35 Proz. Formaldehyd. Das spez. Gew. allein gibt keinen verlässigen Aufschluß über den Gehalt oder die Stärke des Formaldehyds, da der Formaldehyd des Handels immer etwas Methylalkohol enthält, von dem das spez. Gew. herabgedrückt wird. Unter 1,079 soll ein guter haltbarer Formaldehyd für gewöhnlich nicht haben. Die sog. Pharmakopöeware hat bis zu 15 Proz. Methylalkohol, der 40 proz. Formaldehyd bis zu 20 Proz. Methylalkohol. Bei einem Präparate, das weniger Methylalkohol enthält, ist man der Eventualität ausgesetzt, daß sich bei niedriger Temperatur Paraformaldehyd ausscheidet. (Vgl. Mercks Jahresberichte **1903**, 79.) Über quantitative Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. **43**, 387 und 401; 1904; **45**, 123; 1906 oder Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 673; 1904; Ber. **39**, 1326; 1906; Pharm. Zentralh. **1906**, 61. Über das spez. Gew. rein wäßriger Formaldehydlösungen siehe Auerbach, Arbeit. aus d. Kais. Gesundh.-Amt **22**, 584 oder Chem.-Ztg. **29**, Rep. 338; 1905.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden durch Formaldehyd reduziert; fuchsinschweflige Säure wird durch Formaldehyd intensiv gerötet; die ammoniakalische Formaldehydlösung gibt mit Bromwasser einen weißen Niederschlag (Hexamethylentetraminbromid). Beim Verdampfen des Formaldehyds auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weiße, amorphe Masse (Trioxymethylen), die in Wasser unlöslich ist und bei stärkerem Erhitzen sich vollständig verflüchtigt. Wird Formaldehyd mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade erhitzt, so bleibt ein weißer, krystallinischer Rückstand (Hexamethylentetramin), der sich in Wasser leicht löst. (Identitätsreaktionen siehe auch Mercks Reag.-Verz. **1908**, 294.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Freie Säure: 10 ccm Formaldehyd, mit 10 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt, dürfen keine saure Reaktion zeigen. Zuweilen enthält der Formaldehyd bis zu 0,2 Proz. Ameisensäure.

Salzsäure: Mit Silbernitratlösung versetzt, darf Formaldehyd höchstens eine sehr geringe Opaleszenz zeigen, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, darf er sich mit Silbernitratlösung nicht verändern.

Schwefelsäure: Mit Baryumchloridlösung versetzt, darf sich Formaldehyd nicht verändern.

Schwermetalle: Mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf sich Formaldehyd nicht färben. Geringere Handelssorten enthalten zuweilen bis zu 0,01 Proz. Kupferoxyd, halten diese Probe also nicht aus.

Anorganische Salze: Werden 10 ccm Formaldehyd verdunstet und bei Luftzutritt geglüht, so darf nicht mehr als 1 Milligramm Rückstand bleiben. Oft enthält auch der reinste Formaldehyd minimale Spuren von Eisen.

Quantitative Bestimmung. Siehe unter „Organische Farbstoffe, von Prof. Dr. R. Gnehm" im IV. Bande dieses Werkes.

Über Bestimmung von Formaldehyd in Tabletten siehe Pharm. Ztg. 1906, 108; in Seifenprodukten Zeitschr. f. analyt. Chem. 49, 265; 1910.

Gallussäure.

$C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$. Molek.-Gew. 188,06.

Reine Gallussäure kommt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen in den Handel, die einen säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack besitzen und bei 220° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Gallussäure löst sich in 85 Teilen Wasser von 15° und in 3 Teilen siedendem Wasser, in 6 Teilen Alkohol und 10 Teilen Glycerin. In reinem Äther ist sie schwer löslich, um so leichter aber, je alkoholreicher der verwendete Äther ist.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag. Die mit überschüssigem Alkali versetzte, wäßrige Lösung wird beim Stehen an der Luft rotbraun bis schwarz. Durch Cyankalium wird die wäßrige Lösung rot gefärbt.

(Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe Zeitschrift f. analyt. Chem. 28, 103, 351; 1889, 31, 88; 1892, 35, 590; 1896, Chem.-Ztg. 12, Rep. 39; 1889 und 13, Rep. 191; 1889, Pharm. Zentralh. 1899, 302 und Merck-Reag.-Verz. 1908, 294.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Gallussäure darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die heiße, wäßrige Lösung der Gallussäure (1 : 20) darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden, oder es darf nur eine sehr geringe Opaleszenz eintreten.

Wassergehalt: Trocknet man Gallussäure bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf sie nicht mehr als 10 Proz. an Gewicht abnehmen.

Oxydationsprodukte: Die wäßrige Lösung 1 : 20 muß fast farblos sein oder darf doch nur wenig gelbbräunlich gefärbt sein.

Gerbsäure: Die wäßrige Lösung von Gallussäure darf durch Eiweiß- oder Gelatinelösung nicht gefällt werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in Gallussäure bedient man sich der von Dreaper (Journ. of the Soc. of Chem. Industry 12, 412) angegebenen Methode. Zu diesem Zwecke löst man 5 g der zu unter-

suchenden Gallussäure in 1 Liter Wasser. 100 ccm dieser Lösung versetzt man mit etwa 1 g in Wasser aufgeschlämmten Baryumcarbonats (zur Bindung der bei der Operation frei werdenden Schwefelsäure), erhitzt auf 90° und läßt so lange 1/4 N.-Kupfersulfatlösung zufließen, bis Kupfer in der Lösung durch Ferrocyankalium nachweisbar ist. Den Nachweis, ob Kupfer im Überschuß vorhanden ist, führt man durch Tüpfelreaktionen aus, indem man einen Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier gibt und einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung zufließen läßt. Braunfärbung zeigt das Ende der Titration an. Hat man so in 100 ccm obiger Lösung (d. i. für 0,5 g Substanz) den Verbrauch an Kupferlösung für Gallussäure und Gerbsäure zusammen bestimmt, so fällt man in 200 ccm derselben Lösung die Gerbsäure durch Gelatinelösung, indem man 28,6 ccm 2 proz. Gelatinelösung zugibt, die Mischung mit Kochsalz sättigt, 5 g Baryumsulfat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) zufügt und auf 400 ccm auffüllt. Man schüttelt gut um und filtriert von der ausgeschiedenen Gerbsäure ab. In 200 ccm des Filtrates bestimmt man durch Titration mit Kupferlösung den Gehalt an Gallussäure. Aus der Differenz der zwei ausgeführten Titrationen ergibt sich die in der angewendeten Menge Gallussäure enthaltene Gerbsäure.

Den Titer der Kupferlösung stellt man am besten durch Einstellen auf reine Gallussäure und reines Tannin fest. Gallussäure ist zu diesem Zwecke im Handel genügend rein erhältlich, Gerbsäure stellt man sich genügend rein dar, indem man reines Tannin mit Äther ausschüttelt, bis es mit Kaliumcyanid nicht mehr reagiert, und es dann bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Mit dieser Methode kann man den Gehalt an Gallussäure und Gerbsäure, wenn nur eine dieser Säuren vorhanden ist, oder beide zusammen, genau bestimmen, bei der Einzelbestimmung in Gemengen beider Säuren wird der Gehalt an Gerbsäure aber etwas zu hoch gefunden, da bei der Trennung mit Gelatinelösung etwas Gallussäure mitgefällt wird.

Gelatine.

Die beste Gelatine des Handels besteht aus farblosen oder fast farblosen, dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche einen glasartigen Glanz besitzen und weder einen Geschmack noch einen Geruch aufweisen dürfen.

Gelatine quillt in Wasser auf und löst sich leicht in heißem Wasser. Die heiße Lösung muß klar oder nur opalisierend sein. Beim Erkalten muß eine Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser noch gallertartig erstarren. Gelatine ist in Alkohol und Äther unlöslich. Eine verdünnte wäßrige Lösung von Gelatine wird durch Gerbsäurelösung flockig gefällt. (Identitätsreaktion der Gelatine siehe Liesegang, Pharm. Ztg. **1910**, 283.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 10 g Gelatine sollen beim Verbrennen nicht mehr als 0,2 g Rückstand hinterlassen. Den erhaltenen Glührückstand benützt man zur Prüfung auf Kupfer, indem man denselben in 3 ccm Salzsäure löst und dann mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuß versetzt. Es darf hierbei keine blaue Färbung entstehen.

Freie Säuren: Nach meiner Erfahrung ist im Handel keine Gelatine anzutreffen, die frei von Säure ist (vgl. Mercks Jahresberichte **1900**, 31). Ich fand in den feinsten Handelssorten bis zu 1 Proz. freie Säure (auf H_2SO_4 berechnet). Nimmt man letztere als zulässiges Maximum an, so prüft man in folgender Weise: Eine warme Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser muß nach Zusatz von 0.2 ccm Normal-Kalilauge rotes Lackmuspapier blau färben.

Schweflige Säure: Gute Gelatine hat für gewöhnlich 0,01 bis 0,02 Proz. SO_2. Die quantitative Bestimmung (wie sie in der Zeitschr. f. Unters. von Nahr.- und Genußm. **1906**, II, 408 und **1909**, II, 473 angegeben wurde) ist umständlich, und genügt deshalb die Prüfung nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches: Hiernach läßt man 5 g Gelatine in einem weithalsigen Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt mit 30 ccm Wasser quellen, löst dann bei gelinder Wärme auf dem Wasserbad, fügt 5 g Phosphorsäure (25 proz.) hinzu, verschließt das Kölbchen lose mit einem Kork, an dessen Unterseite ein am unteren Ende angefeuchteter Streifen Jodkaliumstärkepapier befestigt ist, und erwärmt unter öfterem vorsichtigen Umschwenken auf dem Wasserbad. Innerhalb einer Viertelstunde darf keine vorübergehende oder bleibende Blaufärbung des Papierstreifens auftreten.

Wasser: Den Wassergehalt der Gelatine bestimmt man durch Trocknen bei 105°. Ein gutes Präparat sollte nicht mehr als 20 Proz. Wasser enthalten. Zur Prüfung der Gelatine vgl. auch: van der Wielen, Pharm. Weekblad **1901**, Nr. 15 oder Pharm. Ztg. **1901**, 362.

Prüfung der Gelatine für photographische Zwecke siehe Eder, Jahrbuch der Photographie und Reprod.-Techn. **1909**, 179.

Guajakol.

$C_6H_4\overset{1}{(OH)}\overset{2}{(OCH_3)}$. Molek.-Gew. 124.06.

Guajakol bildet entweder eine klare, farblose, lichtbrechende, ölige Flüssigkeit oder farblose Krystalle, welche bei 28° schmelzen. Siedepunkt 205°. Guajakol löst sich in etwa 60 Teilen Wasser und ist leicht löslich in Alkohol und Äther. In der wäßrigen Lösung erzeugt 1 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung eine blaue Färbung, welche sofort in Rotbraun übergeht, in der alkoholischen Lösung hingegen eine grüne, durch Blau bald in Grünbraun übergehende Färbung. (Identitätsreaktionen vgl. Mercks Reag.-Verz. **1908**, 295.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Eine Mischung von 1 Volumteil Guajakol mit 2 Volumteilen Natronlauge soll klar sein und nach dem Verdünnen mit 10 Volumteilen Wasser klar und farblos bleiben. — Eine Mischung von Guajakol mit 2 Raumteilen Kalilauge muß nach kurzer Zeit zu einer weißen Krystallmasse erstarren. — Guajakol soll sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure farblos lösen. Das pharmazeutisch wichtigste Guajakolpräparat ist das Guajakolcarbonat. $(CH_3 . O . C_6H_4 . O)_2 = CO$. Molek.-Gew. 274,112. Guajakolcarbonat stellt ein weißes, krystallinisches, fast geruchloses Pulver dar. Es ist leicht löslich

in Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther und unlöslich in Wasser. Es schmilzt zwischen 86 und 88°. Guajakolcarbonat enthält ungefähr 90 Proz. Guajakol. Zum Nachweis des letzteren werden 0,5 g Guajakolcarbonat unter Erwärmen mit einer Mischung von 10 ccm Alkohol und Kalilauge verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols nehme man den Rückstand mit Wasser auf, säure mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttle mit Äther aus. Letzterer hinterläßt nach dem Verdunsten einen öligen, nach Guajakol riechenden Rückstand, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Werden zirka 0,2 g Guajakolcarbonat mit 10 ccm vollkommen klarer alkoholischer Kalilauge (1 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm absolutem Alkohol) 2—3 Minuten lang gekocht, so scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit Alkohol, in Salzsäure eingetragen, reichlich Kohlensäure entwickelt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Freies Guajakol: Die Lösung von 0,5 g Guajakolcarbonat in 10 ccm heißem Alkohol darf Lackmuspapier nicht verändern und nach Zusatz von Eisenchlorid keine blaue oder grüne Färbung annehmen.

Salzsäure: Schüttelt man 1 g Guajakolcarbonat mit 10 ccm Wasser und filtriert, so darf das Filtrat, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Organische Verunreinigungen: 0,1 g Guajakolcarbonat soll sich in 1 ccm Schwefelsäure farblos lösen.

Anorganische Verunreinigungen: 0,5 g Guajakolcarbonat sollen nach dem Verbrennen nicht mehr als 0.5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Hexamethylentetramin.

$(CH_2)_6N_4$. Molek.-Gew. 140,14.

Hexamethylentetramin ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt, ohne zu schmelzen. Es löst sich in 1,5 Teilen Wasser und in 10 Teilen Alkohol (von zirka 85 Gewichtsproz.). Die Lösungen reagieren gegen Lackmuspapier alkalisch. Wird die wäßrige Lösung (1 : 20) mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so tritt der Geruch nach Formaldehyd auf. Fügt man hierauf Natronlauge im Überschuß hinzu und erwärmt abermals, so entweicht Ammoniak. Die wäßrige Lösung von Hexamethylentetramin (1 : 20) gibt mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der im Überschuß von Hexamethylentetraminlösung löslich ist. Mischt man 0,1 g Hexamethylentetramin mit 0,1 g Salicylsäure und 5 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzt sodann vorsichtig, so entsteht eine karminrote Färbung.

Prüfung auf Verunreinigungen. Schwermetalle und Schwefelsäure: Die wäßrige Lösung (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Baryumnitratlösung verändert werden.

Salzsäure: Die wäßrige Lösung (1 : 100) darf nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Ammoniumsalze, Paraformaldehyd: Wird die wäßrige Lösung (1 : 20) mit Neßlers Reagens zum Sieden erhitzt, so darf sie sich weder färben noch trüben.

Anorganische Verunreinigungen: 1 g Hexamethylentetramin soll sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne mehr als höchstens 0,5 Milligramm Rückstand zu hinterlassen.

Quantitative Bestimmung. 1 g des Präparates wird mit 40 ccm Normal-Schwefelsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei Formaldehyd abgespalten wird, während die Säure den Stickstoff als Ammoniak bindet. Der Rückstand wird so lange mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft, bis der Formaldehyd fast vollständig verschwunden ist. Man löst dann in 100 ccm Wasser und titriert mit Normal-Alkali unter Verwendung von Lackmus. Die so erhaltene Differenz zwischen der Anzahl der Kubikzentimenter des verbrauchten Alkalis und der zuerst verbrauchten Normalsäure gibt die Kubikzentimeter Säure an, welche zur Bindung des Ammoniaks erforderlich waren. $(CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O + 2\,H_2SO_4 = 6\,CH_2O + 2\,(NH_4)_2SO_4$. 1 g Hexamethylentetramin entspricht demnach 28,74 ccm Normal-Schwefelsäure. (Base, Pharm. Ztg. 1907, 851.)

Hydrochinon.

$$\overset{1}{C_6H_4 . OH} . \overset{4}{OH}. \quad \text{Molek.-Gew. } 110{,}05.$$

Hydrochinon besteht aus farb- und geruchlosen, sechsseitigen Prismen, die bei 169° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimieren. Das sublimierte Hydrochinon bildet monokline Blättchen. Es löst sich in 17 Teilen Wasser von 15°, leichter in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. In kaltem Benzol ist es schwer löslich.

Die wäßrige Lösung reduziert Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Eisenchlorid, in geringer Menge, färbt die Lösung vorübergehend blau, auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid verschwindet die Blaufärbung, und es scheiden sich kleine, grünlich schimmernde Krystallblättchen aus (Chinhydron). Zum Unterschied von Brenzkatechin und Resorcin wird die wäßrige Lösung des Hydrochinons weder durch Bleiacetat noch durch Bleiessig gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Hydrochinon darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Chinon: Die Hydrochinonkrystalle müssen vollkommen farblos sein.

Phenol: Die wäßrige Lösung darf durch Eisenchlorid nicht dauernd violett gefärbt werden und beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Schwefelsäure: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung von Hydrochinon darf durch Chlorbaryumlösung nicht verändert werden.

Jodoform.

CHJ_3. Molek.-Gew. 393,77.

Jodoform besteht aus hexagonalen Täfelchen oder Blättchen von citronengelber Farbe und eigentümlichem, an Safran erinnerndem Geruch. Es schmilzt bei annähernd 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung. Es löst sich in 10 Teilen Äther, in 25 Teilen absolutem Alkohol, in etwa 70 Teilen 90 proz. Alkohol und in 75 Teilen Eisessig; es löst sich auch in Benzol, Chloroform, Petroläther und in Schwefelkohlenstoff. In Wasser ist es fast unlöslich. (Identitätsreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. 1908, 296.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Jodoform darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand geben.

Alkalijodide und Chloride: Schüttelt man 1 g Jodoform mit 10 ccm Wasser, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung sofort nur opalisierend getrübt werden.

Alkalicarbonate und Sulfate: Dasselbe Filtrat darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Wasser: In der 10 fachen Menge Petroläther muß sich Jodoform vollkommen klar auflösen. Trocknet man Jodoform 24 Stunden lang über Schwefelsäure, so darf höchstens ein Gewichtsverlust von 1 Proz. nachweisbar sein.

Quantitative Bestimmung. Etwa 1 g gepulvertes Jodoform erwärmt man mit 100 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung in einem Glaskölbchen eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken im siedenden Wasserbade, spült dann mit möglichst wenig Wasser die an den Wänden des Kölbchens hängende gelbe Masse in die Lösung zurück und erhält das Ganze auf dem Drahtnetze und kleiner Bunsenflamme $^1/_2$ Stunde lang in gelindem Sieden. (Diese Operation kann auch mit alkoholischer Jodoformlösung und alkoholischer Silbernitratlösung vorgenommen werden.) Alsdann läßt man erkalten, filtriert in einen 250 ccm fassenden Meßkolben und spült das Filter und den Niederschlag mit so viel Wasser nach, daß der Kolben bis zur Marke gefüllt ist. In 50 ccm des Filtrats bestimmt man mit $^1/_{10}$ N.-Chlornatriumlösung nach Gay Lussac oder mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammonlösung das überschüssige Silbernitrat. Die verbrauchte ccm-Anzahl von Chlornatrium- oder Rhodanammonlösung, mit 5 multipliziert und von 100 subtrahiert, ergibt die von der angewendeten Menge Jodoform verbrauchte Anzahl von ccm Silbernitratlösung. Diese Anzahl, mit 0,01312 multipliziert, ergibt die Menge an Jodoform, welche in der angewendeten Quantität Jodoform enthalten war, woraus sich der Prozentgehalt berechnen läßt. Ein gutes Präparat soll, nach dieser Methode untersucht, mindestens 99,5 Proz. Jodoform ergeben.

Anmerkung: Man kann die Zersetzung des Jodoforms mittels Silbernitrat der Vereinfachung wegen gleich in einem 250-ccm-Maßkolben vornehmen, nach dem Erkalten mit Wasser auffüllen und den Niederschlag absetzen lassen. Man nimmt 50 ccm der klaren Lösung heraus und titriert, wie angegeben.

Empfehlenswert ist auch folgende Bestimmungsmethode: Man löst 1 g Jodoform in 100 ccm Ätherweingeist (Mischung von 1 Teil Äther und 3 Teilen Weingeist), mißt von dieser Lösung 10 ccm in ein Becherglas ab, gibt hierzu einige Tropfen rauchende Salpetersäure und sofort 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung und erhitzt die Mischung vorsichtig auf dem Wasserbad, bis sie nicht mehr nach Äther und salpetriger Säure riecht. Nach dem Erkalten fügt man 100 ccm Wasser und etwa 1 ccm Eisenalaunlösung hinzu und titriert das überschüssige Silbernitrat mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniumrhodanidlösung. Es dürfen nicht mehr als 2,5 ccm der letzteren verbraucht werden. (Utz, Apoth.-Ztg. **1906**, 930.) Bei der Ausführung dieser Bestimmung ist darauf zu achten, daß die Silbernitratlösung zugesetzt sein muß, bevor die salpetrige Säure Jod in Jodsäure verwandelt hat, da hierdurch die Analyse fehlerhaft wird. (Zeitschrift f. angew. Chem. 22, 1059, 1090; 1909.)

Über die Zersetzung des Jodoforms durch Luft und Licht siehe Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. **1905**, 398 oder Pharm. Ztg. **1905** 951.

Kampfer (Laurineenkampfer).

$C_{10}H_{16}O$. Molek.-Gew. 152,13.

Kampfer kommt in weißen, durchscheinenden, zähen, krystallinischen Massen in den Handel. Aus Alkohol krystallisiert, besteht er aus harten, hexagonalen Krystallen. Er hat einen eigentümlichen Geruch und Geschmack, ist in Wasser schwer löslich (nach Schmidt, Pharm. Chem., 1 : 1200, nach der britischen Pharmakopöe, 1 : 700), leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff sowie in fetten und ätherischen Ölen. Sein spez. Gew. ist 0,985—0,996, sein Schmelzpunkt 175° und sein Siedepunkt 204°. Er verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme. In konzentrierter, alkoholischer Lösung ist er rechtsdrehend, und zwar beträgt sein Rotationsvermögen nach Landolt: $(\alpha)_D = +55,4$.

Prüfung auf Verunreinigungen. Nicht flüchtige Bestandteile: Beim Erhitzen von 1 g Kampfer darf höchstens 0,5 Milligramm Rückstand hinterbleiben.

Künstlicher Kampfer (Terpenhydrochlorid): Mit gleichen Teilen Chloralhydrat verrieben, muß Kampfer eine sirupartige Flüssigkeit geben. Künstlicher Kampfer wird nach Hirschsohn mit Chloralhydrat nicht flüssig. (Pharm. Zeitschr. f. Rußland **1897**, 161.) Vergleiche auch die von Bailey und von Dumont angegebenen Reaktionen auf künstlichen Kampfer in Mercks Reag.-Verz. **1908**, 12 und 65. 0,5 g Kampfer trägt man in eine geschmolzene Mischung von Kalihydrat und Salpeter ein, glüht schwach und löst die erkaltete Schmelze in Sal-

petersäure und Wasser zu 50 ccm. Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf keine Trübung entstehen.

Synthetischer Kampfer: Nachdem in den letzten Jahren die Synthese des Kampfers so große Fortschritte gemacht hat, daß der synthetische Kampfer Handelsprodukt geworden ist, hat man in der Technik mit dem natürlichen Kampfer (Laurineen- oder Japan-Kampfer), dem synthetischen Kampfer (chemisch von gleicher Zusammensetzung wie der erstgenannte, aber von anderen physikalischen Konstanten) und dem künstlichen Kampfer (gechlorte Derivate des Terpentinöls) zu rechnen. Der künstliche Kampfer läßt sich leicht identifizieren, da er Chlor enthält. Ebenso macht die Unterscheidung von natürlichem und synthetischem Kampfer keine Schwierigkeiten. Der natürliche Kampfer ist rechtsdrehend, gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure eine optisch aktive Kampfersäure vom Schmelzp. 187° und gibt die Borischsche Reaktion (siehe unten!). Der synthetische Kampfer ist optisch inaktiv, gibt bei der Oxydation eine optisch inaktive Säure vom Schmelzp. 202—203° und gibt die Borischsche Reaktion nicht. Liegt aber eine Mischung von natürlichem und synthetischem Kampfer vor, so kann man sich zur Feststellung dieser Tatsache nur der optischen Methode bedienen, indem man das Untersuchungsobjekt mit notorisch echtem Japankampfer in gleich konzentrierten Lösungen polarimetrisch vergleicht.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens eigenet sich am besten die alkoholische Lösung. Für die Lösung in Benzol haben Landolt und Förster für den Laurentschen Apparat bei 20° folgende Formel festgestellt:

$$c = 115{,}205 \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{0{,}04367 \cdot \alpha}{l}}\right]$$

Hierbei ist c = das Gewicht des Kampfers, in Grammen ausgedrückt, in 100 ccm Lösung; α = Drehung; l = Länge des Rohrs in Dezimetern.

Borischsche Reaktion: Erwärmt man etwa 0,05 g Kampfer in einem Reagenzglase vorsichtig mit 1 ccm Vanillinsalzsäure, so tritt bei allmählich gesteigerter Temperatur zuerst eine rosarote, bei 75—100° in Blaugrün übergehende Farbenerscheinung auf, falls natürlicher Kampfer vorliegt; synthetischer Kampfer bewirkt keine Färbung. Man kann diese Reaktion auch in der Kälte in folgender Weise ausführen: Ungefähr 0,1 g Kampfer werden auf einem Uhrglas mit 10 Tropfen eines erkalteten Gemisches gleicher Volumina Vanillinsalzsäure (1 g Vanillin in 100 g 25 proz. Salzsäure) und konz. Schwefelsäure versetzt. Die zunächst entstehende Gelbfärbung ist bedeutungslos. Nach ½ bis 1 Stunde zeigt sich bei natürlichem Kampfer eine schmutziggrüne Färbung, die nach einer weiteren Stunde in rein Dunkelgrün und nach 7—8 Stunden in Indigoblau übergeht. (Die Reaktion wird durch eine Verunreinigung des natürlichen Kampfers ausgelöst.) Der synthetische Kampfer zeigt bei gleicher Behandlung nur die erwähnte Gelbfärbung,

die nach Verlauf einer Stunde wieder verschwunden ist. (Pharm. Zentralh. 1907, 527 und 777, Mercks Reag.-Verz. 1908, 287.)

Die Oxydation des Kampfers nimmt man folgendermaßen vor: 5 g Kampfer übergießt man in einem Acetylierungskölbchen, dessen Ansatzrohr entweder durch Aufsetzen einer Glasröhre verlängert worden ist oder einen Liebigschen Kühler besitzt, mit 40 ccm einer Mischung, bestehend aus 24 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 16 ccm Wasser, und erhitzt diese Mischung etwa 50 Stunden auf dem siedenden Wasserbade. Die nach Verlauf dieser Zeit ausgeschiedene Kampfersäure wird gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, aus heißem Wasser umkrystallisiert, in das Natriumsalz übergeführt, mit Salzsäure regeneriert und aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert. Wie oben angegeben, liefert der natürliche Kampfer bei dieser Behandlung eine Säure vom Schmelzpunkt 187°, der synthetische Kampfer eine solche vom Schmelzpunkt 204—205° oder, wenn die Oxydation zu rasch oder zu stark verlaufen ist, gar keine Säure, wie ich mich des öfteren überzeugen konnte. (Deußen, Archiv der Pharm. 247, 311.)

Zur Prüfung des synthetischen Kampfers vgl. Baselli, Pharm. Ztg. 1907, 373 oder Pharm. Zentralh. 1907, 402.

Kasein.

Das Kasein, ein Eiweißkörper der Milch, ist ein feines, weißes oder gelblichweißes Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Auf feuchtes blaues Lackmuspapier gestreut, färbt es letzteres rot. In wäßrigen Lösungen von ätzenden Alkalien und Erdalkalien sowie in kohlensauren Alkalien löst es sich und wird durch Säuren wieder aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch überschüssiges Alkali wird es in Albuminat verwandelt. Macht man einen künstlichen Verdauungsversuch mit Kasein in 0,2 proz. Salzsäure und Pepsin bei etwa 40°, so wird die völlig klare Lösung allmählich trüb, indem sich Nuklein ausscheidet.

Bestandteile des Kaseins nach Scherer (Annal. d. Chem. 40, 41) und nach Hammarsten (Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 269):

	nach Scherer	nach Hammarsten
Kohlenstoff	54,02 Proz.	52,96 Proz.
Wasserstoff	7,33 -	7,05 -
Stickstoff	15,52 -	15,65 -
Schwefel	0,75 -	0,716 -
Phosphor	— -	0,847 -
Sauerstoff	22,38 -	22,78 -

Vgl. Tangl, Pflügers Archiv der Physiol. 121, 534.

Phosphor ist ein Bestandteil des Kaseins, während man früher annahm, daß er nur ein Aschebestandteil sei.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Verbrennt man 1 g Kasein bei Luftzutritt, so darf nur eine Spur von Asche zurückbleiben. Reinstes Kasein hat bis 0,5 Proz. Asche, Kasein nach Hammar-

sten bis 1,2 Proz. Asche, technisches Kasein bis 6 Proz. Asche und reinstes Pflanzenkasein bis 1 Proz. Asche. Diesen Aschegehalt kann man bei der Beurteilung des Kaseins für gewöhnlich als Maximum annehmen. Zuweilen kommt Kaseinnatrium unter der Bezeichnung Kasein in den Handel. Man erkennt dieses leicht an der Löslichkeit in Wasser und einem hohen Aschegehalt (Natriumcarbonat).

Fettgehalt: 10 g Kasein schüttelt man mit 100 ccm Äther während einer Stunde öfter gut durch, filtriert dann durch ein trocknes Filter, das man zur Vermeidung des Ätherverdunstens gut bedeckt hält, in ein trocknes gewogenes Kölbchen 50 ccm ab und verdampft den Äther im Wasserbade. Alsdann trocknet man 2 Stunden lang bei 90—100° und wägt. Gutes Kasein soll nicht mehr als 0,1 Proz. Fett enthalten. In reinstem Kasein fand ich bis 0,07 Proz., in technischem Kasein bis 0,09 Proz. und in Pflanzenkasein bis 0,01 Proz. Fett.

Freie Säure (Essigsäure): Reinstes Kasein sollte keine freie Säure enthalten, was aber in Handelsprodukten oft nicht der Fall ist. Schüttelt man 10 g Kasein mit 100 ccm Wasser, so soll das Filtrat nur schwach sauer reagieren. Um sicher zu sein, kann man 50 ccm des Filtrates mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzen und mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge bis zur Rotfärbung titrieren. Ein gutes Kasein verbraucht hierbei nicht mehr als 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.

Die quantitative Bestimmung des Kaseins kann durch Feststellung des Stickstoffgehaltes (nach Dumas oder Kjeldahl) vorgenommen werden. Da der Stickstoffgehalt des Milcheiweißes zu 14,3 Proz. gefunden worden ist, so nimmt man die Berechnung der Kaseinanalyse in der Weise vor, daß man den gefundenen Stickstoffgehalt des untersuchten Präparates mit 6,99 multipliziert, Von einem guten Kasein verlangt man, daß sich bei dieser Multiplikation die Zahl 100 ergibt. (Vgl. Bonnema, Pharm. Weekbl. 45, 1252, Richmond, The Analyst 33, 179, Vaubel, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1909. 53.)

Koffein.

$C_5HO_2N_4(CH_3)_3 + H_2O$. Molek.-Gew. 212,14.

Koffein bildet weiße, glänzende, biegsame Nadeln, die sich in 80 Teilen Wasser, 50 Teilen Alkohol (von ca. 85 Gewichtsproz.) und in 9 Teilen Chloroform lösen. In Äther ist es wenig löslich. An der Luft verwittert es und verliert sein Wasser bei 100° vollständig. Schmelzpunkt 235°.

Eine wäßrige Lösung von Koffein wird durch Gerbsäurelösung gefällt. Der entstandene Niederschlag löst sich in einem Überschuß des Fällungsmittels. Nach dem Verdampfen einer Lösung von 1 Teil Koffein in 10 Teilen Chlorwasser auf dem Wasserbade verbleibt ein gelbroter Rückstand, der sich bei sofortiger Behandlung mit wenig Ammoniakflüssigkeit schön purpurrot färbt. (Identitätsreaktionen vgl. Mercks Reag.-Verz. 1908, 292.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Alkaloide: Koffein soll sich in konz. Schwefelsäure und in Salpetersäure ohne Färbung lösen. — Eine

kalt gesättigte Lösung von Koffein in Wasser darf durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt werden.

Anorganische Verunreinigungen: 1 g Koffein muß sich beim Erhitzen ohne Verkohlung verflüchtigen und darf nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Koffein ist bei Anwesenheit verschiedener Salze wie des Natriumbenzoats, Natriumsalicylats und zimtsauren Natriums in Wasser erheblich leichter löslich als für sich allein. Man nimmt an, daß diese erhöhte Löslichkeit auf der Bildung von Doppelsalzen beruht. In der Pharmazie finden von diesen Doppelsalzen hauptsächlich Koffein-Natriumsalicylat und Koffein-Natriumbenzoat Verwendung.

Koffein-Natriumsalicylat.

Nach dem Deutschen Arzneibuch (V. Aufl.) wird dieses Präparat durch Eindampfen einer Lösung von 5 Teilen Koffein und 6 Teilen Natriumsalicylat in 20 Teilen Wasser hergestellt. Es ist ein weißes, amorphes Pulver oder eine weiße, körnige Masse mit einem Koffeingehalt von 43,8 Proz., in 2 Teilen Wasser und in 50 Teilen Alkohol (von ca. 85 Gewichtsproz.) löslich. Beim Erhitzen in einem engen Reagenzglas entwickelt es weiße, nach Phenol riechende Dämpfe und gibt einen mit Säuren aufbrausenden Rückstand. Die wäßrige Lösung wird selbst bei starker Verdünnung (1 : 1000) durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt Wenn das Präparat mit Chloroform erwärmt wird, so hinterläßt die filtrierte Flüssigkeit nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der als Koffein identifiziert werden kann.

Prüfung. Die wäßrige Lösung des Koffein-Natriumsalicylats (1 : 5) muß farblos sein. In konz. Schwefelsäure soll sich das Präparat ohne Aufbrausen und ohne Färbung lösen (Natriumcarbonat, Zucker).

Schwermetalle und Schwefelsäure: Die wäßrige Lösung (1 : 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden.

Salzsäure: 2 ccm der Lösung (1 : 20) dürfen, mit 3 ccm Alkohol versetzt und mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Wasser: Koffein-Natriumsalicylat darf beim Trocknen bei 100° höchstens 5 Proz. an Gewicht verlieren.

Quantitative Koffeinbestimmung. Eine einfache Methode besteht darin, daß man die Lösung von 1 g Koffein-Natriumsalicylat in 5 ccm Wasser viermal mit je 5 ccm Chloroform ausschüttelt, das Chloroform verdunstet und den Rückstand nach dem Trocknen bei 100° zur Wägung bringt. Es sollen mindestens 0,4 g Koffein hinterbleiben. Nach dieser Methode wird nicht der volle Gehalt an Koffein gefunden, da ein Teil desselben in der wäßrigen Flüssigkeit zurückbleibt.

Koffein-Natriumbenzoat.

Dieses Präparat unterscheidet sich in seinem Äußeren nicht von dem vorhergehenden. Das Koffein kann mit Chloroform extrahiert werden und gibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die oben angegebenen Reaktionen. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid fleischfarbig gefällt. Nach Vorschrift des Schweizer Arzneibuches (IV. Ausgabe) wird das Koffein-Natriumbenzoat durch Eindampfen einer Lösung von 5 Teilen Koffein und 5 Teilen Natriumbenzoat in 10 Teilen Wasser gewonnen. Die Prüfung und Gehaltsbestimmung wird analog der bei Koffein-Natriumsalicylat angegebenen ausgeführt.

Kokainhydrochlorid.

$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$. Molek.-Gew. 339,65.

Das Kokainhydrochlorid bildet farblose, prismatische Krystalle, die bei 183° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösungen des Kokainhydrochlorids rufen auf der Zunge vorübergehend Unempfindlichkeit hervor. Erhitzt man 1 g Kokainhydrochlorid mit 10 ccm Schwefelsäure 5—10 Minuten lang auf etwa 100°, so entwickelt sich beim vorsichtigen Mischen mit 20 ccm Wasser ein Geruch nach Benzoesäuremethyläther, und es erfolgt eine reichliche Ausscheidung von Benzoesäure. Versetzt man die wäßrige Lösung des Kokainhydrochlorids mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung, so erhält man einen weißen Niederschlag von Chlorsilber. (Identitätsreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. **1908**, 292.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Kokainhydrochlorid dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Freie Salzsäure: Die wäßrige Lösung des Kokainhydrochlorids muß neutral reagieren.

Cinnamylkokain und organische Verunreinigungen: 0,1 g Kokainhydrochlorid soll, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, eine Flüssigkeit liefern, welche durch 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) violett gefärbt wird. Bei Ausschluß von Staub soll diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme zeigen. (Prüfung des Deutschen Arzneibuches.)

Ganz reines Kokainhydrochlorid hält folgende Probe: Löst man 0,1g Kokainhydrochlorid in 5ccm Wasser und gibt einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) zu, so darf die Rotfärbung der Lösung innerhalb 15 Minuten nicht abnehmen. Als Vergleichsflüssigkeit benützt man eine Mischung von 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung mit 5 ccm Wasser.

Anmerkung: Die Reagenzgläser sind für diese Reaktion auf das sorgfältigste zu reinigen.

Fremde Alkaloide: Versetzt man die wäßrige Lösung des Kokainhydrochlorids (0,1 : 10) mit 10 Tropfen 3proz. Chromsäure-

lösung, so entsteht durch jeden Tropfen ein gelber Niederschlag, der sich sofort wieder löst; auf Zusatz von 2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) scheidet sich dieser Niederschlag wieder aus.

Anmerkung: Die Chromsäure benützt Schaeffer (The Chemist and Druggist 1899, 591), um fremde Kokabasen nachzuweisen. Nach dem Autor löst man 0,05 g Kokainhydrochlorid in 20 ccm Wasser, setzt 5 ccm einer 3 proz. Chromsäurelösung und 5 ccm 10 proz. Salzsäure (bei 15°) zu. Ist das Kokainhydrochlorid rein, so bleibt die Lösung klar, je mehr fremde Kokabasen vorhanden sind, desto stärker ist die entstandene Trübung. Man wird gut tun, diese Schaeffersche Reaktion mit Vorsicht aufzunehmen, bis auch von anderer Seite die Brauchbarkeit derselben Bestätigung gefunden hat.

Maclagan-Probe: Löst man 0,1 g Kokainhydrochlorid in 100 ccm Wasser und gibt 0,2 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,96) zu, so entsteht beim kräftigen Reiben der Glaswandung mittels eines Glasstabes innerhalb 10 Minuten ein flockig krystallinischer Niederschlag, ohne daß eine milchige Trübung der Flüssigkeit stattfindet; letztere soll vielmehr wasserhell bleiben. (Zur Maclagan-Probe vergleiche: Günther, Pharm. Zentralh. 1899, 186; Merck, Pharm. Ztg. 1899, Nr. 42 und 45; Boehringer, Pharm. Zentralh. 40, 393; Zimmer & Cie., Pharm. Ztg. 1899, 583.) Das Deutsche Arzneibuch modifiziert diese Probe in folgender Art: Wird die Lösung von 0,1 g Kokainhydrochlorid in 80 ccm Wasser mit 2 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Ammoniakflüssigkeit (10 proz.) und 9 Teilen Wasser ohne Schütteln vorsichtig gemischt, so darf bei ruhigem Stehen innerhalb einer Stunde keine Trübung entstehen. Beim Reiben der Glaswandung mit einem Glasstab muß dann die oben genannte Krystallabscheidung usw. eintreten.

Organische Stoffe, Zucker, fremde Alkaloide: In Salpetersäure und in Schwefelsäure muß sich Kokainhydrochlorid im Verhältnis 1 : 10 ohne Färbung auflösen.

Wasser: Trocknet man Kokainhydrochlorid bei 100°, so soll kaum ein Gewichtsverlust eintreten. Kokainhydrochlorid läßt sich unter Verwendung von Poiriers Blau in alkoholischer Lösung maßanalytisch bestimmen, wie bei Chininhydrochlorid angegeben ist. 1 ccm $^1/_5$ N.-Kalilauge entspricht 0,06793 g Kokainhydrochlorid.

Kumarin.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O & CO \\ & | \\ CH & = CH \end{matrix}\right. \text{. Molek.-Gew. 146,05.}$$

Kumarin bildet weiße, glänzende Blättchen von eigenartigem Geruch. Es löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa 1 : 400), leichter in siedendem (ungefähr 1 : 45) und sehr leicht in Alkohol und Äther. Schmelzpunkt 67°. Siedepunkt 291°. Beim Schmelzen von Kumarin mit Kali entsteht Salicylsäure und Essigsäure, die sich leicht identifizieren lassen.

Prüfung auf Verunreinigungen. Vanillin: Erhitzt man eine Mischung von 0,2 g Kumarin mit einer Mischung von 5 ccm Phenol und 3 ccm Schwefelsäure einige Minuten lang auf 160—170°, so darf keine Färbung auftreten. Vanillin würde eine blutrote bis schwarzrote Färbung verursachen. (Mercks Reag.-Verz. 1908, 133.)

Organische Verunreinigungen: 1 g Kumarin muß sich in 10 ccm Schwefelsäure farblos auflösen.

Anorganische Verunreinigungen: 1 g Kumarin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Acetanilid: Man kocht 0,2 g Kumarin mit 2 ccm Salzsäure eine Minute lang und fügt zur klaren Lösung 4 ccm Phenollösung (1 : 20) sowie filtrierte Chlorkalklösung. Es soll keine violettblaue Färbung auftreten. Letztere würde durch Anwesenheit von Acetanilid verursacht werden. In diesem Falle würde die Farbe der Mischung nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit in Indigoblau umschlagen. Die quantitative Bestimmung des Acetanilids erfolgt dann am einfachsten durch Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl, falls andere stickstoffhaltige Substanzen nicht nachweisbar sein sollten.

Über den Nachweis, die Trennung und Identifizierung von Kumarin und Vanillin in Handelsextrakten siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. 43, 263; 1904.

Methylalkohol (Holzgeist).

$CH_3 . OH$. Molek.-Gew. 32,03.

Der Methylalkohol ist eine farblose, klare Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht brenzlichem Geruch. Bestes Handelsprodukt hat das spez. Gew. 0,798 und siedet bei 65—66°. Er mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen.

Prüfung auf Verunreinigungen. Nicht flüchtige Stoffe: Verdunstet man 30 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Freie Säuren: Blaues Lackmuspapier darf durch Methylalkohol nicht gerötet werden.

Aceton und Äthylalkohol: Versetzt man 1 ccm Methylalkohol mit 10 ccm Natronlauge und 5 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, so darf auch nach längerem Stehen keine Trübung von Jodoform entstehen. Eine neue Methode zum Nachweis von Spuren von Aceton beschreibt G. Denigès, mittels welcher man durch Anwendung von Merkurisulfat noch 0,003 Proz. Aceton nachweisen kann. Siehe Journ. de Pharm. et de Chim. 1899. I, 9; Pharm. Zentralh. 1899, 216 oder Mercks Reag.-Verz. 1908, 56.

Empyreumatische Stoffe: 1 ccm Methylalkohol löst sich ohne Trübung in 10 ccm Wasser. Gibt man zu 5 ccm Methylalkohol allmählich und unter Abkühlen 5 ccm Schwefelsäure, so darf er sich nicht oder nur schwach gelblich färben. Empyreumatische Stoffe lassen sich auch durch den Geruch erkennen, wenn man einige Tropfen Methylalkohol zwischen den Händen verreibt.

Chloroform: Erhitzt man 10 ccm Methylalkohol mit einer Mischung von 3 Tropfen Anilin und 10 ccm alkoholischer Kalilauge (10 proz.) zum Sieden, so darf kein Geruch nach Isonitril auftreten.

Aldehyde: Eine Mischung von Methylalkohol mit konz. Natronlauge muß farblos bleiben.

Äthylalkohol: Erhitzt man Methylalkohol mit Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und destilliert, so wird das Destillat nach Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat und zuletzt von Natriumthiosulfat durch verdünnte Fuchsinlösung violett gefärbt, wenn im verwendeten Methylalkohol Äthylalkohol enthalten war. (Compt. rend. 82, 768. Chem.-Ztg. 11, 25; 1887. Ber. 9. 638; 1876. Reaktionen auf Äthylalkohol in Methylalkohol siehe auch Mercks Reag.-Verz. 1908, 289.)

Permanganatprobe: Versetzt man 10 ccm Methylalkohol mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so darf die so erhaltene rosarote Färbung der Lösung innerhalb 10 Minuten bei 15° nicht vollständig verschwinden.

Wassergehalt: Der Wassergehalt ergibt sich nach W. Dittmar und Charles A. Fawsitt (Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, 85; 1890) aus dem spez. Gewicht nach folgender Tabelle:

Spez. Gew. wasserhaltigen Methylalkohols bei 15,56°.

H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.
1	0.79876	11	0.82668	21	0,85290	31	0,87714	41	0.90026
2	0,80164	12	0,82938	22	0,85542	32	0,87970	42	0,90239
3	0,80448	13	0.83207	23	0,85793	33	0,88208	43	0,90450
4	0,80731	14	0,83473	24	0,86042	34	0,88443	44	0.90657
5	0,81013	15	0,83738	25	0,86290	35	0,88676	45	0,90863
6	0,81293	16	0,84001	26	0,86535	36	0,88905	46	0,91066
7	0,81572	17	0,84262	27	0,86779	37	0,89133	47	0,91267
8	0,81849	18	0,84521	28	0,87021	38	0,89358	48	0,91465
9	0,82123	19	0,84779	29	0,87262	39	0,89580	49	0,91661
10	0,82396	20	0,85035	30	0,87487	40	0,89798	50	0,91855

Außer dem chemisch reinen Methylalkohol kommen geringere Sorten in den Handel, die den angegebenen Anforderungen teilweise nicht entsprechen. Über den Reinheitsgrad dieser Handelssorten haben sich die Produzenten geeinigt und garantieren für folgende Eigenschaften ihres Methylalkohols:

1. Methylalkohol soll nicht unter 99° nach Tralles (0,7995 spez. Gew.) haben und

2. höchstens 0,7 Proz. Aceton nach der Krämerschen Methode ergeben.

3. Es sollen mindestens 95 Proz. des Methylalkohols innerhalb eines Grades (65,5—66,5°) des hundertteiligen Thermometers überdestillieren.

4. Der Alkohol darf, mit der doppelten Menge 96 proz. Schwefelsäure (66° Bé) versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.

5. 1 ccm einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat im Liter darf durch 5 ccm des Alkohols nicht sofort entfärbt werden.

6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturieren bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist (1 Teil Brom in 80 Teilen reiner Essigsäure), noch gelb bleiben.

7. Der Alkohol muß, mit einer beliebigen Menge Natronlauge versetzt, farblos bleiben.

Quantitative Bestimmung. Den Gehalt des Methylalkohols bestimmt man für gewöhnlich, indem man nach Krämer und Grodzky die Menge Jodmethyl bestimmt, die eine gewisse Menge Methylalkohol zu liefern imstande ist. Zu diesem Zwecke gibt man in ein kleines, etwa 60 ccm fassendes Kölbchen 30 g Zweifachjodphosphor, verbindet das Kölbchen in geeigneter Weise mit einem Rückflußkühler, läßt durch einen Tropftrichter 10 ccm Methylalkohol tropfenweise zufließen und gibt dann noch 10 ccm einer Lösung von 1 Teil Jod in 1 Teil Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,7) zu. Nachdem man die Lösung kurze Zeit digeriert hat, läßt man erkalten, verbindet mit einem Kühler und destilliert im Wasserbade in einen graduierten Zylinder ab, der etwas Wasser enthält. Nach beendigter Destillation spült man die Kühlröhre mit etwas Wasser nach, schüttelt das Destillat gut durch und liest bei 15° die Anzahl der ccm des abgeschiedenen Jodmethyls ab. (Ber. 8, 1492; 1874.) Über die Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Produkten der Holzdestillation, siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. **43**, 387; 1904.

Die quantitative Bestimmung des Methylalkohols neben Äthylalkohol nach Thorpe und Holmes (Journ. Chem. Soc. 85, 1; 1904) beruht darauf, daß Methylalkohol durch Chromsäure-Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydiert und diese gewogen wird. Äthylalkohol wird bei genannter Operation zu Essigsäure oxydiert.

Zur quantitativen Bestimmung des Acetons kann man die Jodoformmethode von Lieben (siehe bei Aceton und Hintz, Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 182; 1888) benutzen oder die Phenylhydrazinmethode von H. Strache (Monatsh. f. Chem. 12, 524 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. 31, 573; 1892) oder die Methode von G. Denigès (Journ. de Pharm. et de Chim. 9, 7; 1899 oder Pharm. Zentralh. 1899, 216).

Zur Ausführung der Acetonbestimmung nach Krämer ist folgendes erforderlich:

Einige graduierte Pipetten, ein Meßzylinder mit Stopfen von 50 ccm Inhalt, ein tariertes Uhrglas, Doppelnormalnatronlauge, Doppelnormaljodlösung und alkoholfreier Äther. Man bringt in den Mischzylinder 10 ccm der Natronlauge, hierzu 1 ccm des Holzgeistes und nach gutem Umschütteln 5 ccm Jodlösung. Nach einigem Stehen fügt man 10 ccm Äther hinzu und schüttelt aufs neue. Man liest das Volumen der sich trennenden Ätherschicht ab, nimmt einen aliquoten Teil, etwa 5 ccm, mit der Pipette heraus und läßt auf dem Uhrglas verdunsten, wobei das

Jodoform in schön gelben Krystallen hinterbleibt. Man stellt das Uhrglas alsdann kurze Zeit über Schwefelsäure und wägt. 1 Mol. Aceton C_3H_6O = 58,048 gibt 1 Mol. Jodoform = 393,768. Bei Berücksichtigung des spez. Gew. des fraglichen Holzgeistes läßt sich daraus der Acetongehalt durch einfache Rechnung finden. (Ber. 13. 1002; 1880.)

Nach Messinger bringt man 20 ccm Kalilauge (56 g im Liter) und 1 ccm Methylalkohol in eine 250 ccm fassende Glasstöpselflasche, schüttelt um und läßt aus einer Bürette 20—30 ccm $^1/_5$ N.-Jodlösung zufließen. Hierauf schüttelt man etwa eine halbe Minute, bis die Flüssigkeit klar erscheint, und gibt dann 20 ccm Salzsäure (1,025 spez. Gew.) und $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung im Überschuß zu. Mit $^1/_5$ N.-Jodlösung wird alsdann zurücktitriert, indem man Stärkelösung als Indikator benutzt.

1 Molekül Aceton (58,048) braucht 3 Moleküle Jod (761,52) zur Jodoformbildung:

$$2\,CH_3COCH_3 + 12\,KJO = 2\,CH_3COCJ_3 + 6\,KOH + 6\,KJ$$
$$2\,CH_3COCJ_3 + 2\,KOH = 2\,CHJ_3 + 2\,KC_2H_3O_2.$$

Siehe Berl. Ber. 1888, 3366.

$$761{,}52 : 58{,}048 = J : A$$

J = Jodmenge, A = Acetonmenge.

$$A = J \cdot \frac{58{,}048}{761{,}52} = 0{,}07623\ J.$$

Man findet also die Acetonmenge (in g ausgedrückt) von 100 ccm Methylalkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7,6225 multipliziert. Mit Hilfe des spez. Gewichtes des Methylalkohols läßt sich dann der Gehalt in Gewichtsprozente umrechnen.

Nach Auld verdünnt man den Holzgeist mit der 10 fachen Menge Wasser und gibt hiervon 5 ccm in einen Glaskolben, der mit einem Rückflußkühler und mit einem Tropftrichter verbunden ist. Nach Zusatz von 20—30 ccm Kalilauge (10 proz.) erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbad und läßt aus dem Tropftrichter Bromlösung (200 g Br und 250 g KBr im Liter) bis zur schwachen Gelbfärbung zufließen. Den Überschuß des Broms beseitigt man durch kurzes Aufkochen mit Kalilauge und destilliert dann das gebildete Bromoform ab. Der Kühler wird mit etwas Alkohol nachgespült und das Destillat mit 50 ccm Alkohol und so viel Ätzkali versetzt, daß eine etwa 10 proz. Lösung des letzteren resultiert. Durch $^3/_4$ stündiges Kochen am Rückflußkühler wird dann das Bromoform verseift, nach dem Erkalten wird mit Salpetersäure neutralisiert und auf 500 ccm mit Wasser aufgefüllt. Man titriert alsdann mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung in der üblichen Weise. 239,76 Brom entsprechen 58,048 Aceton. (Apoth.-Ztg. 1906. 192.)

Milchsäure.

Gärungsmilchsäure, $C_3H_6O_3$. Molek.-Gew. 90,05.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und

Äther in jedem Verhältnis mischt. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die offizinelle Milchsäure hat ein spez. Gew. 1,21—1,22. Sie enthält Milchsäurehydrat und Milchsäureanhydrid, die zusammen 90 Proz. Milchsäurehydrat entsprechen. Die chemisch reine Milchsäure ist eine äußerst hygroskopische, bei 18° schmelzende Krystallmasse, die unter 12 mm Druck bei 119—120° siedet. Für die Technik kommt hauptsächlich die 90 proz. Handelsware in Betracht, wie sie auch zu medizinischen Zwecken Verwendung findet.

Der eigentlich charakteristische Identitätsnachweis der Milchsäure durch die Krystallbildung ihrer Zink- und Calciumsalze ist für gewöhnlich zu umständlich und zeitraubend. Man benutzt daher folgende Probe: Erwärmt man 3 ccm Milchsäure mit 10 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Aldehyd. (Vgl. Mercks Reag.-Verz. 1908, 297.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Bei stärkerem Erhitzen verkohlt die Milchsäure und verbrennt schließlich unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes, der im höchsten Falle 0,1 Proz. betragen darf.

Kupfer, Blei, Zink, Eisen: Die 10 proz. Lösung der Milchsäure in Wasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Calcium: Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte wäßrige Lösung 1 : 10 darf durch Ammoniumoxalatlösung nicht verändert werden.

Schwefelsäure und Chlorverbindungen: Die Lösung 1 : 10 darf weder durch Chlorbaryumlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Buttersäure, Essigsäure: Bei gelindem Erwärmen der Milchsäure darf kein Geruch nach Fettsäuren auftreten.

Weinsäure, Oxalsäure: Werden 5 ccm Milchsäure mit 100 ccm Kalkwasser gemischt, so darf sich diese Mischung nicht trüben.

Citronensäure: Die Mischung mit Kalkwasser darf sich auch beim Erwärmen nicht trüben.

Zucker: Schichtet man in einem Reagenzglase vorsichtig 5 ccm Milchsäure über 5 ccm Schwefelsäure, so darf innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde keine Braunfärbung der Schwefelsäure eintreten. Die Reaktionstemperatur soll 15° nicht übersteigen, da sonst auch zuckerfreie Milchsäure die Schwefelsäure braun färbt. Auch mit Fehlingscher Lösung kann man auf Zucker prüfen, wobei eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul außer acht gelassen werden kann.

Glycerin: Man erwärmt 5 g Milchsäure mit einem Überschuß von Zinkcarbonat und trocknet die Mischung bei 100°. Die Masse wird mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol auf dem Dampfbade verdunstet, wobei kein süßer Rückstand bleiben darf.

Mannit, Milchzucker, Rohrzucker, Glycerin: Tropft man 1 ccm Milchsäure in 2 ccm Äther, so darf weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung entstehen. (Pharm. Zentralh. 1892, 676.)

Fleischmilchsäure: Die 10 proz. wäßrige Lösung der Milchsäure darf durch Kupfersulfatlösung nicht getrübt werden.

Äpfelsäure Glykolsäure: Die 10 proz. Lösung der Milchsäure darf durch Bleiessig nicht getrübt werden. (Die Abwesenheit von Schwefelsäure vorausgesetzt.)

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g Milchsäure in 1000 ccm Wasser. Hiervon erwärmt man 100 ccm in einem Glaskölbchen nach Zusatz von 15 ccm Normal-Kalilauge 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad und titriert dann unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit Normal-Salzsäure. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,09048 g Milchsäurehydrat. Das Erwärmen mit der Kalilauge ist deshalb nötig, um das in der Milchsäure des Handels vorhandene Anhydrid (in der 75 proz. Säure ist eine Anhydridmenge vorhanden, die etwa 15 Proz. Hydrat entspricht) in Hydrat umzuwandeln, das sich sonst bei der Titration zum Teil der Mitbestimmung entziehen würde. Aus diesem Grunde ist es nicht zu empfehlen, eine frisch hergestellte wäßrige Lösung der Milchsäure direkt mit Kalilauge zu titrieren.

Nach Ulzer und Seidel (Chem.-Ztg. 21, 204; 1897) kann man folgendermaßen verfahren:

Man löst 10 g Milchsäure mit Wasser zum Liter. 100 ccm dieser Lösung werden mit so viel konzentrierter Kalilauge versetzt, daß die Lösung 3 g Ätzkali enthält, und dann unter Umschütteln so lange 5 proz. Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die anfangs grüne Lösung in Violett übergeht. Dann erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung violett bleiben muß, und gibt nach dem Abkühlen Wasserstoffsuperoyxd bis zur Entfärbung zu. Dann kocht man noch einmal auf, filtriert, wäscht aus und fällt die gebildete Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat. Das Calciumoxalat führt man durch Glühen in Calciumoxyd über und wägt. Aus der gefundenen Menge Calciumoxyd läßt sich dann die entsprechende Menge Oxalsäure oder Milchsäure berechnen.

Morphin.

$C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$. Molek.-Gew. 303,18.

Morphin besteht aus farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 110 bis 120° ihr Krystallwasser verlieren und dann bei etwa 230° schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser (etwa in 5000 Teilen) und dreht in dieser Lösung das polarisierte Licht nach links; es löst sich ferner in 100 Teilen 90 proz. Alkohol, in 50 Teilen absolutem Alkohol, in 100 Teilen Chloroform und in 1200 Teilen Äther. Fast unlöslich ist es in Benzol.

Prüfung wie bei Morphinhydrochlorid.

Die freie Base läßt sich maßanalytisch bestimmen, indem man sie in einem Überschuß von $^1/_{10}$ N.-Salzsäure löst und nach Zusatz von Wasser, Äther und Jodeosin mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge zurücktitriert, also nach der Methode, wie sie vom Deutschen Arzneibuch für die Morphinbestimmung im Opium vorgeschrieben ist. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure entspricht 0,02852 g wasserfreiem Morphin oder 0,03032 g Morphin + H_2O.

Morphinhydrochlorid.

$C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3\,H_2O$. Molek.-Gew. 375,68.

Morphinhydrochlorid bildet weiße, seidenglänzende, nicht verwitternde Nadeln, die im Handel gewöhnlich zu Würfeln gepreßt vorkommen. Es löst sich in 25 Teilen Wasser und in 50 Teilen 90 proz. Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung wird durch konzentrierte Salzsäure teilweise gefällt. Erhitzt man einige Kryställchen mit 5 Tropfen Schwefelsäure im Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang und läßt dann erkalten, so tritt auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure eine intensiv rote Färbung auf. Ein Gemisch von 0,1 g Morphinhydrochlorid und 0,4 g Rohrzucker, in Schwefelsäure eingetragen, färbt letztere rot, durch Bromwasser wird diese Färbung noch intensiver. Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird Morphinhydrochlorid rot gefärbt. Eine Lösung von Morphinhydrochlorid in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wismutsubnitrat braun gefärbt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Verunreinigungen: 0,3 g Morphinhydrochlorid verbrennen beim Erhitzen, ohne mehr als 0,5 Milligramm Rückstand zu hinterlassen.

Anmerkung: Beim Verbrennen des Morphins bleibt immer ein scheinbar nicht unbedeutender Rückstand, allein man kann sich durch Wägen desselben überzeugen, daß er ganz minimal ist und als unwägbar bezeichnet werden kann.

Freie Salzsäure: Die wäßrige Lösung reagiere neutral gegen Lackmuspapier.

Zucker und organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muß Morphinhydrochlorid ohne Färbung oder doch nur mit schwacher Rosafärbung löslich sein.

Fremde Alkaloide: 5 ccm der wäßrigen Lösung (1 : 30) geben auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumcarbonatlösung (1 : 3) sofort oder nach einigen Sekunden eine rein weiße, krystallinische Ausscheidung, die auch bei der Berührung mit Luft keine Färbung erleidet und, mit Chloroform geschüttelt, letzteres nicht rot färbt (Apomorphin). Statt Kaliumcarbonat kann man auch Kaliumdichromat verwenden, das eine sofortige Oxydation bewirkt. Beim Schütteln mit Chloroform färbt sich letzteres dann bei Gegenwart von Apomorphin sofort rötlich. In 5 ccm der wäßrigen Lösung (1 : 30) soll auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit alsbald ein rein weißer, krystallinischer Niederschlag entstehen, der sich ohne Färbung leicht in Natronlauge, schwieriger in Ammoniakflüssigkeit oder Kalkwasser löst. Wird die mit Natronlauge bewirkte Lösung mit Äther ausgeschüttelt, so darf nach dem Verdunsten des abgehobenen klaren Äthers kein wägbarer Rückstand bleiben. (Ein Rückstand besteht eventuell aus Narkotin.)

Wassergehalt: Trocknet man 1 g Morphinhydrochlorid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so muß mindestens 0,856 g Rückstand bleiben.

Im Anschluß an Morphin sei hier noch die Prüfung der beiden wichtigsten Morphinderivate, des Methylmorphins und des Äthylmorphins, in Kürze angeführt:

Kodein.

(Methylmorphin) $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3) + H_2O$. Molek.-Gew. 317,19.

Das Kodein bildet farblose Krystalle, die sich in 80 Teilen kaltem und 17 Teilen siedendem Wasser lösen. In Alkohol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich. Es verliert beim Trocknen bei 100° 5,68 Proz. an Gewicht. Das wasserfreie Kodein schmilzt bei 153°. Die freie Kodeinbase läßt sich ebenso wie Morphin maßanalytisch bestimmen (vgl. oben!). 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure entspricht 0,03172 g Kodein + H_2O.

Das gebräuchlichste Salz des Kodeins ist das Phosphat $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)H_3PO_4 + 2\,H_2O$. Molek.-Gew. 433,234. Es besteht aus feinen, weißen Nadeln, die sich in 3,5 Teilen Wasser, schwerer in Alkohol lösen. Die wäßrige Lösung rötet Lackmuspapier. Kodeinphosphat löst sich in Schwefelsäure farblos oder vorübergehend blaßrötlich; setzt man einen Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich die Mischung beim Erwärmen blau. Diese blaue Färbung wird nach dem Erkalten durch einen Tropfen Salpetersäure in Tiefrot übergeführt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Schwefel- und Salzsäure: Die wäßrige, mit Salpetersäure versetzte Lösung (1 : 20) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert und durch Baryumnitrat nicht sofort getrübt werden.

Morphin: Die Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, darf nach Zusatz von 1 ccm einer wäßrigen Kodeinphosphatlösung (1 : 100) nicht sofort gebläut werden.

Wasser: Beim Trocknen bei 100° darf Kodeinphosphat höchstens 8,5 Proz. an Gewicht verlieren.

Die **quantitative Bestimmung** des Kodeinphosphats kann in der Weise ausgeführt werden, daß man eine gewogene Menge des Salzes in Wasser löst, mit Natriumcarbonatlösung alkalisch macht, mit Äther ausschüttelt und einen Teil der so erhaltenen ätherischen Kodeinlösung unter Zuhilfenahme von Jodeosin als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure titriert.

Dionin.

(Äthylmorphinhydrochlorid) $C_{17}H_{18}O_2N(OC_2H_5)HCl + 2\,H_2O$.
Molek.-Gew. 385,69.

Weißes, aus feinen Nädelchen bestehendes Krystallpulver, das sich in 12 Teilen Wasser und 25 Teilen Alkohol (von ca. 85 Gewichtsproz.) löst. Die wäßrige Lösung des Dionins reagiert neutral gegen Lackmuspapier. Versetzt man die wäßrige Lösung (1 : 100) mit Jodjodkaliumlösung, so entsteht ein hellbraun gefärbter Niederschlag. 0,01 g Dionin löst sich in 10 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung nach dem Erwärmen erst grün, dann tiefblau wird und nach weiterem Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure eine tiefrote Färbung annimmt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Kodein: In einer Lösung von 0.1 g Dionin in 1 ccm Wasser erzeugen 1 oder 2 Tropfen Ammoniaklösung (10 Proz. NH_3) einen weißen Niederschlag, der durch weiteren Zusatz von 10 bis 15 Tropfen Ammoniaklösung nicht gelöst wird. (Kodein geht unter gleichen Bedingungen leicht in Lösung.)

Morphin: Die Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, darf nach Zusatz von 1 ccm einer wäßrigen Lösung von Dionin (1 : 100) nicht sofort blau, sondern nur ganz allmählich blaugrün werden. (Morphin gibt sofort eine tiefblaue Färbung.)

Anorganische Verunreinigungen: 1 g Dionin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0.5 Milligramm Rückstand liefern.

Wasser: Beim Trocknen bei 100° darf Dionin höchstens 9.5 Proz. an Gewicht verlieren.

Quantitative Bestimmung. 0,25 g Dionin werden in einer Glasstöpselflasche in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung wird unter Verwendung von Poiriers Blau als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert. (Vgl. unter Chinin. S. 946.) 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge entspricht 0,0385 g Dionin.

α Naphthol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144.06.

α-Naphthol besteht aus farblosen, phenolartig riechenden Nadeln, die bei 97° schmelzen und bei etwa 280° sieden. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

1. Die wäßrige Lösung des *α*-Naphthols wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt. Eine mit Natronlauge im Überschuß versetzte Lösung von Jodjodkalium wird durch *α*-Naphthol violett getrübt.

2. Die wäßrige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine blaue Fluoreszenz.

3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt; diese Färbung verschwindet nach einigem Stehen.

4. Schmilzt man 0,5 g *α*-Naphthol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine rote Farbe an und löst sich in Alkohol mit roter Farbe.

5. Löst man 0.1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g *α*-Naphthol zu, so entsteht nach einigem Schütteln eine sehr beständige rote Färbung.

Anmerkung: Farbenreaktionen und Unterscheidungsreaktionen von *α*- und *β*-Naphthol sind in der Literatur zahlreich angegeben; z. B. Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**. 601; 1885; **30**. 488; 1891; 717. **31**. 330; 1892; **32**. 235; 1893; **34**. 228; 1895; **35**, 604; 1896, **36**, 518; 1897; Pharm. Zentralh. **34**, 621, Apoth.-Ztg. **1901**, 391 und **1902**, 594 und Mercks Reag.-Verz. **1908**, 297.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Bestimmung wie bei *β*-Naphthol.

β-Naphthol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144,06.

β-Naphthol besteht aus farblosen, glänzenden, fast geruchlosen, rhombischen Blättchen, die bei 122—123° schmelzen und bei 286° sieden.

1. Die wäßrige Lösung des β-Naphthols wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt; im geringen Überschuß des Reagens verschwindet diese Färbung. Eine mit Natronlauge im Überschuß versetzte Jodjodkaliumlösung wird durch β-Naphthol nicht verändert.

2. Die wäßrige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine violette Fluoreszenz.

3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid beständig grün gefärbt.

4. Schmilzt man 0,5 g β-Naphthol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine tiefblaue Farbe an und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe.

5. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g β-Naphthol zu, so entsteht eine chlorophyllgrüne Lösung.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g β-Naphthol dürfen beim Erhitzen höchstens 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

α-Naphthol: Löst man 1 g β-Naphthol in 100 ccm siedendem Wasser, so darf die nach dem Erkalten filtrierte Lösung durch überschüssige Chlorkalklösung nicht violett gefärbt werden.

Naphthalin: 1 g β-Naphthol muß sich ohne Rückstand in 50 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,96) auflösen.

Fremde Verunreinigungen: Die obige ammoniakalische Lösung darf nur blaßgelb, nicht aber bräunlich gefärbt sein.

Organische Säuren: Schüttelt man 1 g β-Naphthol mit 100 ccm Wasser, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht röten.

Quantitative Bestimmung. Eine quantitative Bestimmung der Naphthole beschreibt F. W. Küster, nach dessen Angaben man jodometrisch oder mit Hilfe von Pikrinsäure alkalimetrisch verfahren kann. Die Beschreibung dieser Methoden siehe unter „Organische Farbstoffe, von Prof. Dr. R. Gnehm“ im IV. Band dieses Werkes.

Oxalsäure.

$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. Molek.-Gew. 126,05.

Oxalsäure besteht aus farblosen, monoklinen Krystallen, die nicht verwittert aussehen dürfen. Sie löst sich in 10 Teilen Wasser von 15°, in etwa 3 Teilen siedendem Wasser, in 2,5 Teilen Alkohol von 15° und 1,8 Teilen siedendem Alkohol und in etwa 100 Teilen Äther. Die wasserhaltige Säure zerfließt im Kapillarrohr bei 98°, die wasserfreie schmilzt bei 187°. Erhitzt man Oxalsäure mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxyd (brennbar) und Kohlendioxyd (trübt Kalk- oder Barytwasser). Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte wäßrige Lösung

gibt mit Chlorcalcium einen weißen, in Essigsäure unlöslichen in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 3 g Oxalsäure dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Asche liefern.

Ammoniumverbindungen: Erwärmt man 5 g Oxalsäure in einem Becherglase mit überschüssiger Natronlauge, so dürfen keine Kurkumapapier braunfärbenden Dämpfe von Ammoniak auftreten. Die kaltgesättigte wäßrige Lösung, mit Ätzkali übersättigt, darf durch Neßlers Reagens höchstens gelblich, aber nicht gelbbraun gefärbt werden. 0,5 g Oxalsäure müssen sich beim Schütteln mit 100 ccm Äther vollständig klar und ohne den geringsten Rückstand auflösen.

Kupfer, Blei, Eisen: Die wäßrige Lösung (1 : 10) sei vollkommen klar und werde weder durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit noch auf weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser verändert.

Chloride: Eine wäßrige mit Salpetersäure versetzte Lösung (5 : 50) darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Schwefelsäure: Die Lösung (5 : 100) darf nach Zusatz von etwas Salzsäure und Chlorbaryumlösung innerhalb einiger Stunden in der Wärme keine Trübung oder Ausscheidung wahrnehmen lassen.

Salpetersäure: Schichtet man 10 proz. Oxalsäurelösung über eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten kein blauer Ring entstehen.

Quantitative Bestimmung. 5 g Oxalsäure löst man in Wasser zu 100 ccm und titriert davon 20 ccm mit Normal-Natronlauge und Phenolphtalein. 1 g chemisch reine Oxalsäure verbraucht 15,85 ccm Norm.-Natronlauge, 1 ccm Norm.-Natronlauge entspricht 0,06302 g Oxalsäure.

1 g Oxalsäure löst man in 250 ccm Wasser und titriert davon 50 ccm nach Erwärmen auf etwa 60° und Zugabe von Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung = 0,006302 g Oxalsäure.

Spez. Gewicht wäßriger Oxalsäurelösungen: Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 305; 1888.

Gasvolumetrische Bestimmung der Oxalsäure: Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 144; 1893.

Paraldehyd.

$(CH_3COH)_3$. Molek.-Gew. 132,10.

Paraldehyd ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht stechendem Geruch. Er hat das spez. Gew. 0,997—1,000, siedet bei 123—125°, erstarrt unter 10° und schmilzt bei 10,5°. Nach Squire (Chemist and Druggist 1890, 852) ist der Schmelzpunkt des absolut reinen Paraldehyds 11,7°. Paraldehyd löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther; in Wasser 1 : 10. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 20 ccm Paraldehyd müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure und Schwefelsäure: Die wäßrige Lösung (1 : 10) darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumnitratlösung verändert werden.

Essigsäure und Baldriansäure: Man löst 10 ccm Paraldehyd in 50 ccm Alkohol und gibt Phenolphtalein zu; bis zum Eintritt der Rosafärbung dürfen nicht mehr als 0,5 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden.

Alkohol: Ein Gehalt an Alkohol ergibt sich aus einem zu niedrigen spez. Gewicht, Schmelzpunkt und Siedepunkt. Schüttelt man 20 ccm Paraldehyd mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere an Volumen nicht zunehmen.

Wasser: In der gleichen Menge offizin. Paraffinöl muß sich Paraldehyd vollständig klar auflösen.

Aldehyd: Schüttelt man 10 ccm Paraldehyd mit 10 ccm 5 proz. Kalilauge, so darf sich letztere innerhalb einer Stunde weder gelb noch braun färben.

Valeraldehyd: Läßt man 10 ccm Paraldehyd auf dem Wasserbade verdunsten, so darf kein unangenehm riechender Rückstand bleiben.

Amylalkohol: Die wäßrige Lösung (1 : 10) muß vollkommen klar sein und darf keine öligen Tropfen enthalten.

Phenacetin.

$$\overset{1}{C_6H_4} . OC_2H_5 . NH . \overset{4}{CO} . CH_3. \quad \text{Molek.-Gew. } 179{,}11.$$

Phenacetin bildet farblose, geruch- und geschmacklose Krystallblättchen, die bei 135° schmelzen. Es löst sich in 1400 Teilen Wasser von 15°, in 70 Teilen siedendem Wasser und in 16 Teilen Alkohol.

Kocht man 1 g Phenacetin mit 10 ccm Salzsäure etwa 1 Minute lang, verdünnt mit 100 ccm Wasser, läßt erkalten und filtriert, so wird das Filtrat auf Zusatz von 1–2 ccm Chromsäurelösung (3 : 100) allmählich intensiv rot gefärbt. (Identitätsreaktionen des Phenacetins siehe auch Mercks Reag.-Verz. 1908. 298.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Phenacetin dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Asche hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,5 g Phenacetin müssen sich in 10 ccm Schwefelsäure ohne Braunfärbung oder Verkohlung lösen.

Acetanilid: Erhitzt man 0,5 g Phenacetin mit 8 ccm Wasser zum Sieden, läßt erkalten und filtriert, so darf sich das Filtrat nach dem Kochen mit etwas Kaliumnitrit und verdünnter Salpetersäure und darauffolgendem Kochen mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure nicht verändern. Nach Schroeder lassen sich noch 2 Proz. Acetanilid durch Rotfärbung erkennen (Zeitschr. f. analyt. Chem. 28. 376). Kocht man 0,3 g Phenacetin mit 3 ccm 25 proz. Salzsäure etwa eine Minute lang,

verdünnt mit 30 ccm Wasser und filtriert, so müssen 10 Tropfen 3 proz. Chromsäurelösung eine beständige rubinrote, nicht aber eine grüne Färbung hervorbringen. (Union pharmac. 1905, 484.)

Phenol: Löst man 0,1 g Phenacetin in 10 ccm heißem Wasser, läßt erkalten und filtriert, so darf im Filtrat durch überschüssiges Bromwasser keine Trübung hervorgerufen werden.

Freie Säuren oder Basen: Eine 5 proz. alkoholische Lösung von Phenacetin muß ohne Einwirkung sein auf rotes und blaues Lackmuspapier.

Para-Phenetidin: 1 g Phenacetin trägt man in 5 g geschmolzenes Chloralhydrat ein, wobei eine klare und farblose Lösung entstehen muß. Dabei darf die Lösung nicht länger als 2—3 Minuten im Dampfbade erhitzt werden, sonst färbt sich auch reines Phenacetin rosenrot. Bei Anwesenheit von p-Phenetidin färbt sich die Schmelze violett (Reuter, Pharm. Ztg. 36, 185, dazu siehe Pharm. Zentralh. 32, 313).

0,5 g Phenacetin werden unter Erwärmen in 2 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 5 ccm Jodjodkaliumlösung (0,05 Jod : 1000) zugefügt. Das durch ausgeschiedenes Phenacetin erstarrte Gemisch erhitzt man zum Sieden, bis Lösung erfolgt. Bei Gegenwart von Spuren p-Phenetidin wird die Lösung rosarot. Die Färbung wird deutlicher, wenn sich das Phenacetin wieder abgeschieden hat (Goldmann, Pharm. Ztg. 36, 208).

Ortho- und Diamidoverbindungen: Eine Prüfung auf Verunreinigung mit genannten Stoffen ist für gewöhnlich nicht nötig, da die Handelsware fast immer davon frei ist. Eine diesbezügliche Prüfungsvorschrift findet sich in Pharm. Zentralh. 31, 65 und 32, 313.

Para-Chloracetanilid: Eine Verfälschung mit diesem Stoff, wie sie schon vorgekommen sein soll, ergibt sich schon aus einem zu niedrigen Schmelzpunkt. Eventuell läßt sich das Chlor auch nach dem Glühen des Phenacetins mit Calciumcarbonat in der Weise nachweisen, wie dies bei der Prüfung der Benzoesäure auf Chlorbenzoesäure weiter oben angegeben worden ist. (Vgl. Südd. Apoth.-Ztg. 1906, 236.)

Quantitative Bestimmung des Phenacetins in pharmazeutischen Präparaten vgl. Turner und Vanderkleed, Chem.-Ztg. 31, Rep. 282; 1907.

Phenyldimethylpyrazolon. (Antipyrin.)

$$C_6H_5 . N \begin{cases} N(CH_3) . C - CH_3 \\ \qquad\quad \| \\ CO \text{———} CH \end{cases} \quad \text{Molek.-Gew. } 188{,}12.$$

Antipyrin besteht aus tafelförmigen, farblosen Krystallen von schwach bitterem Geschmack. Schmelzpunkt 110—112°. Es löst sich in 1 Teil Wasser, 1,5 Teilen Chloroform und in 80 Teilen Äther. Die wäßrige Lösung des Präparates (1 : 100) gibt mit Gerbsäurelösung eine reichliche, weiße Fällung. 2 ccm der wäßrigen Lösung werden durch 2 Tropfen rauchende Salpetersäure grün und durch einen weiteren nach dem Sieden zugesetzten Tropfen dieser Säure rot gefärbt. 2 ccm der wäßrigen Lösung (1 : 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine tiefrote Färbung,

welche auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in Hellgelb übergeht. (Weitere Identitätsreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. **1908**. 290.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Die wäßrige Lösung des Antipyrins (1 : 1) soll klar und farblos sein. Sie muß neutral reagieren und darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. — Eine Lösung von 1 g des Präparates in 5 ccm Wasser darf, mit 3 Tropfen Silbernitratlösung zum Sieden erhitzt, nicht verändert werden. — 1 g Antipyrin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand liefern.

Über die **quantitative Bestimmung** von Phenyldimethylpyrazolon in Substanz und in Lösungen mittels Jodlösung auf titrimetrischem Wege siehe Kippenberger, Zeitschr. f. analyt. Chem. **35**, 675; 1896; Schuyten, ebenda **36**, 326; 1897; Bougault, ebenda **39**, 241; 1900.

Phenylhydrazin.

$C_6H_5 . NH — NH_2$. Molek.-Gew. 108,08.

Farblose oder sehr schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 243° siedet und beim Abkühlen zu monoklinen Tafeln erstarrt, die bei 19° schmelzen. Mit Wasser gibt Phenylhydrazin ein krystallinisches Hydrat ($2 C_6H_5 . N_2H_3 + H_2O$), das bei 25° schmilzt. Phenylhydrazin ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther. Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Erhitzt man eine wäßrige oder alkoholische Lösung von Phenylhydrazin kurze Zeit mit einigen Tropfen einer wäßrigen Trimethylaminlösung und fügt dann einige Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium hinzu, so entsteht eine intensiv kirschrote Färbung. Werden 5 ccm einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin, 2 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und 1,5 g Salzsäure (1,124) mit 10 ccm Traubenzuckerlösung (1 : 100) im siedenden Wasserbade erwärmt, so beginnt nach etwa 10 Minuten die Ausscheidung feiner gelber Nadeln von Phenylglukosazon, deren Menge bei weiterem Erhitzen zunimmt.

Prüfung auf Verunreinigungen. 2 g Phenylhydrazin sollen mit 20 ccm 5 proz. Essigsäure eine klare Lösung geben.

Quantitative Bestimmung. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenylhydrazins hat H. Causse (Compt. rend. **125**, 712; referiert Zeitschr. f. analyt. Chem. **39**, 65; 1900) in Vorschlag gebracht. Dieselbe gründet sich auf die Fähigkeit des Phenylhydrazins, Arsensäure unter Bildung von Phenol und Stickstoff zu arseniger Säure zu reduzieren, entsprechend der Gleichung: $As_2O_5 + C_6H_5 . NH — NH_2 = N_2 + C_6H_5OH + As_2O_3 + H_2O$. Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Man bringt 0,2 g Phenylhydrazin in einen Rundkolben von etwa 500 ccm Rauminhalt, fügt 60 ccm Arsensäurelösung zu (125 g reine Arsensäure werden in 450 ccm Wasser und 150 ccm reiner konz. Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst; nach dem Erkalten filtriert man und füllt mit Eisessig auf 1 Liter auf), erhitzt am Rückflußkühler zunächst gelinde, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, und erhält

dann zirka 40 Minuten lang im Sieden. Man läßt erkalten, verdünnt mit 200 ccm Wasser und macht mit einer Natronlauge, die 200 g Ätznatron im Liter enthält, schwach alkalisch (bis Phenolphtalein eine Rötung anzeigt). Man säuert hierauf mit Salzsäure gerade an, fügt 60 ccm einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung hinzu und titriert die entstandene arsenige Säure mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. 1 ccm der letzteren entspricht 0,002702 g Phenylhydrazin.

Phtalsäure.

Phtalsäure: $C_6H_4<^{COOH(1)}_{COOH(2)}$, Molek.-Gew. 166,05, besteht aus farblosen, bei 213° schmelzenden Blättchen oder Prismen, löslich in 200 Teilen Wasser, 10 Teilen Alkohol, 145 Teilen Äther, in Chloroform in Spuren; unlöslich in Benzol und Petroläther. Beim Erhitzen auf zirka 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser.

Phtalsäureanhydrid: $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O$, Molek.-Gew. 148,032, besteht aus langen, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen, bei 277° sieden und in heißem Wasser unter Bildung von Orthophtalsäure, ferner in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther löslich sind. Das Anhydrid beginnt schon unter seinem Schmelzpunkte zu sublimieren.

Die verdünnte wäßrige Lösung der Phtalsäure gibt mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag (noch im Verhältnis 1 : 10 000), der sich schwer in überschüssiger Essigsäure, leicht in Salpetersäure auflöst. Schmilzt man etwas Phtalsäureanhydrid mit Resorcin in einem Reagenzglase und löst nach dem Erkalten die braune Schmelze in etwas Alkali und viel Wasser, so erhält man eine stark fluoreszierende Flüssigkeit.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Phtalsäure darf beim Verbrennen höchstens 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Phtalsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch Silbernitratlösung nur schwach opalisierend getrübt werden.

Chlorverbindungen: 0,5 g Phtalsäure mischt man mit 1 g chlorfreiem Calciumcarbonat, befeuchtet mit Wasser, trocknet und glüht. Wird der Glührückstand in Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst, so darf diese Lösung durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden.

Benzoesäure: 1 g Phtalsäure schüttelt man mit 20 ccm Benzol und filtriert. Beim Verdunsten des letzteren darf kein Rückstand bleiben. Da das Anhydrid in Benzol löslich ist, muß es erst durch Lösen in heißem Wasser, Eindampfen und Trocknen bei 100° in die Orthosäure verwandelt werden.

Für technische Zwecke, wie z. B. in der Farbenindustrie, genügt ein Anhydrid, das bei 128° schmilzt, in Benzol löslich ist und sich ohne

Rückstand verflüchtigt. Die zur Darstellung von Eosinfarbstoffen dienende Dichlorphtalsäure schmilzt bei 183—185°, die Tetrachlorphtalsäure unter Anhydridbildung bei 250°.

Anmerkung: m-Phtalsäure (Isophtalsäure) bildet lange feine Nadeln, die über 300° schmelzen und sich in etwa 4000 Teilen Wasser, leichter in Alkohol lösen. In Benzol, Chloroform und Petroläther ist sie unlöslich.

p-Phtalsäure (Paraphtalsäure) bildet kleine nadelförmige Krystalle, die beim Erhitzen sublimieren, ohne vorher zu schmelzen. Sie sind unlöslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. Für gewöhnlich versteht man in der Technik unter Phtalsäure das Anhydrid der Orthosäure. Meta- und Parasäure bilden keinen Anhydrid.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Phtalsäure oder Anhydrid in 20 ccm Normalnatronlauge und 20 ccm Wasser und titriert mit Normalsalzsäure. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten Normalnatronlauge entspricht 0,08302 g Phtalsäure oder 0,07402 g Phtalsäureanhydrid.

Pyrogallol.

$$C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{O}H . \overset{3}{O}H. \quad \text{Molek.-Gew. } 126,05.$$

Pyrogallol besteht aus farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, die bei 131° schmelzen (Pharm. Zentralh. 38, 794 und Pharm. Ztg. **1897**, 779). Es löst sich in 1,7 Teilen Wasser, in 1,5 Teilen Alkohol und 1,2 Teilen Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Die wäßrige Lösung wird durch frisch bereitete Ferrosulfatlösung blau, durch Eisenchlorid braunrot gefärbt, durch Silbernitratlösung geschwärzt. (Identitäts- und Farbenreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. **1908**, 299.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Pyrogallol darf beim Verbrennen nicht mehr als höchstens 0,5 Milligramm Rückstand liefern.

Gallussäure: 2 g Pyrogallol müssen sich vollkommen klar in 5 ccm Äther (spez. Gew. 0,72) auflösen. 0,1 Proz. Gallussäure läßt sich so noch deutlich nachweisen, indem eine trübe Lösung entsteht, oder ein geringer krystallinischer Rückstand ungelöst bleibt.

Resorcin.

$$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{3}{O}H. \quad \text{Molek.-Gew. } 110,05.$$

Resorcin kommt als krystallisiertes oder sublimiertes Präparat in den Handel. Es besteht aus farblosen Tafeln oder Prismen, die einen schwachen eigenartigen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 110—111°. (Calderon gibt irrtümlicherweise 119°, E. Schmidt 118° an. Nach meiner Erfahrung schmilzt reines Resorcin, gleichviel ob krystallisiert

oder sublimiert, auch nach tagelangem Trocknen über Schwefelsäure bei 110—111°.)

Resorcin siedet bei 276°. Es löst sich in 1 Teil Wasser, 0.75 Teilen Alkohol (90 proz.), leicht in Äther und Glycerin. schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung des Resorcins reagiert sauer. Erwärmt man 0,1 g Resorcin vorsichtig mit 0,2 g Weinsäure und 20 Tropfen Schwefelsäure, so entsteht eine intensiv karminrote Lösung. Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung violett. Die wäßrige Lösung wird durch Bleiessig, nicht aber durch Bleiacetat gefällt. (Farbenreaktionen: Chem. Zentralbl. **1868**, II. 1282, Pharm. Zentralh. 39. 798 oder Mercks Reag.-Verz. **1908**, 299.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Resorcin sind beim Erhitzen flüchtig und hinterlassen höchstens 0.5 Milligramm Rückstand.

Freie Säuren: Da Resorcin an und für sich sauer reagiert, so ist eine Prüfung mit Lackmuspapier, wie sie bisher üblich und auch vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben war, zwecklos; größere Mengen von Säure, z. B. Salicylsäure, wird man deshalb am besten durch Titration mit Normalalkali feststellen. Löst man 1 g Resorcin in 10 ccm Alkohol und gibt einige Tropfen Lackmoidlösung zu, so erhält man eine rotgefärbte Lösung, die mit 1—2 Tropfen (0,1 ccm) Normalnatronlauge violettblau gefärbt werden muß.

Diresorcin: Diese Verunreinigung kommt nur im sublimierten Resorcin vor. 1 g Resorcin muß sich in 20 ccm Wasser vollkommen klar auflösen oder doch nur einen minimalen unlöslichen Rückstand geben, der sich auf Zusatz von Alkohol vollständig löst.

Phenol: Die wäßrige Lösung 1 : 20 darf beim Kochen keinen Phenolgeruch aufweisen.

Quantitative Bestimmung. Die Ausführung wird wie die analoge Phenolbestimmung von Koppeschaar (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 488; 1879) vorgenommen. Man versetzt die (1—2 proz.) wäßrige Lösung des Resorcins mit titriertem Bromwasser im Überschuß oder besser mit einer angesäuerten Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung und bestimmt den Bromüberschuß nach Zusatz von Kaliumjodid mittels Normal-Natriumthiosulfatlösung. Diese Methode. die zuerst von Degener (Journ. f. prakt. Chem. **17**. 390 und 20, 322) für die Bestimmung der Phenole angegeben wurde, beruht darauf, daß Brom auf Resorcin unter Bildung von in Wasser schwerlöslichem Tribromresorcin einwirkt.

Saccharin.

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH. \quad \text{Molek.-Gew. } 183,12.$$

Das reine Saccharin (Benzoesäuresulfimid) kommt als ein weißes, geruchloses Krystallpulver in den Handel. Es ist eine starke Säure, die Acetate zerlegt und gut charakterisierte Salze bildet. Das Natriumsalz, das sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst, wird von der Firma

Heyden unter dem Namen Krystallose in den Handel gebracht. Andere Handelsnamen: Pharm. Zentralh. 37, 195. Saccharin schmilzt bei 224°. (Die Britische Pharmakopöe verlangt von dem „Gluside" benanten Saccharin den Schmelzp. 218,8—220°, die Österr. Pharmakopöe verlangt 219—220°.) Saccharin löst sich in Wasser 1 : 400, in Alkohol 1 : 30, in Benzol 1 : 1900 und in Äther 1 : 120, sowie leicht in Ammoniakflüssigkeit, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Aus Wasser krystallisiert es in rhombischen Blättchen, aus Alkohol oder Essigsäure in dicken Prismen, aus Aceton in monoklinen Krystallen, aus Äther in hexagonalen Täfelchen. Es sublimiert in dreiseitigen Tafeln.

Dampft man Saccharin mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, gibt dann in der Wärme einige Tropfen Wasser oder 50 proz. Alkohol und ein Stückchen Ätzkali zu, so fließen beim Neigen der Schale blaue und rote Streifen vom Kali herab.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen darf kein größerer Rückstand hinterbleiben. Reines Saccharin hat nur sehr geringe Mengen Asche. Langbein fand bei den Marken: Heyden 0,098 Proz., Fahlberg 0,06 Proz., Bayer 1,63 Proz. und Monnet 0,04 Proz. Asche (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 494; 1896).

Fremde organische Stoffe: Saccharin darf beim Erhitzen nicht verkohlen und soll sich in der 20 fachen Menge Schwefelsäure höchstens mit weingelber Farbe lösen.

Chlorbenzoesäure: 0,5 g Saccharin mischt man unter Befeuchten mit Wasser mit 1 g chlorfreiem Calciumcarbonat, trocknet das Gemisch und glüht. Den Glührückstand löst man in Wasser und Salpetersäure zu 20 ccm und versetzt mit Silbernitratlösung, wobei keine Trübung von Chlorsilber entstehen darf.

Parasulfaminbenzoesäure: 1 g Saccharin schüttelt man bei 15° mit 70—80 g Äther einige Minuten lang, sammelt den ungelösten Rückstand auf einem kleinen Filter und trocknet bei 100°. Der Rückstand darf nicht höher schmelzen als 224°. Parasäure schmilzt bei 280 bis 283° und erhöht gegebenen Falles den Schmelzpunkt, da sie in Äther fast unlöslich ist und durch das Schütteln mit Äther, welcher fast alles Saccharin löst, im rückständigen Saccharin angereichert wird.

Benzoesäure und Salicylsäure: 1 g Saccharin kocht man mit 20 ccm Wasser, läßt erkalten und filtriert. Das Filtrat darf durch Eisenchlorid weder getrübt noch violett gefärbt werden.

Mannit: 0,5 g Saccharin löst man in 10 ccm Wasser und 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 5), setzt 10 ccm Kupfersulfat (1 : 10) zu, schüttelt um und filtriert nach einigen Minuten. Zum Filtrat, gleichviel ob darin eine nachträgliche Trübung entsteht oder nicht, gibt man 5 ccm Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Es muß ein brauner Niederschlag entstehen und eine farblose Lösung. Eine blaue Lösung zeigt eventuell Mannit an.

Quantitative Bestimmung. Da Saccharin von verschiedenem Sulfimidgehalte im Handel sich befindet, so wäre es am richtigsten, den Gehalt desselben durch quantitative Bestimmung festzustellen. Man

richtet sich im Handel aber immer noch nach der Süßkraft. einer Bestimmung von nur zweifelhaftem Werte. da die Empfindung eines mehr oder weniger süßen Geschmackes individuell ist oder sein kann. Da aber die Süßkraft vom Gehalte an reinem Sulfimid abhängig ist und durch den Gehalt von Parasäure und anderen Bestandteilen, welche nicht süß, sondern unangenehm schmecken, beeinträchtigt wird. so wird man zuweilen in die Lage kommen, sich durch quantitative Bestimmung über die Reinheit des Präparates orientieren zu müssen, wenn die oben angegebenen Prüfungen nicht genügend Aufschluß geben sollten. Nach Hefelmann (Pharm. Zentralh. 35. 105. Dazu Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chem. 36, 534; 1897) verfährt man. wie folgt:

Man erhitzt 10 g Saccharin mit 100 ccm 73 proz. Schwefelsäure unter häufigem Umschwenken 4—5 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Saccharin wird hierbei vollständig in o-sulfobenzoesaures Ammon übergeführt, während die Parasäure so gut wie nicht verändert wird. Die Umsetzung geht in 2 Phasen vor sich:

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH + H_2O = C_6H_4<^{SO_2NH_2}_{COOH} \text{ o-Sulfaminbenzoesäure}$$

$$C_6H_4<^{COOH}_{SO_2NH_2} + H_2O = C_6H_4<^{SO_3NH_4}_{COOH} \text{ o-sulfobenzoesaures Ammon.}$$

Hierauf verdünnt man die Mischung mit einem gleichen Volum Wasser, läßt erkalten, gibt ein Kryställchen reine Parasäure zu und läßt 12 Stunden lang stehen. Die Parasäure scheidet sich hierbei quantitativ aus (bei sehr geringen Mengen erst nach 2—3 Tagen), wird in einem Goochschen Tiegel mit doppeltem Siebboden und Asbesteinlage gesammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht der erhaltenen Parasäure fällt etwas niedriger aus, als den Tatsachen entspricht, da sie in Wasser, wenn auch nur sehr wenig, löslich ist. Der Fehler ist aber so gering, daß man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann. Die so erhaltene Parasäure soll zwischen 270—280° schmelzen.

Das Filtrat der Parasäure verdünnt man mit Wasser im Meßkolben auf 500 ccm, nimmt davon 50 ccm und destilliert nach Übersättigen mit gebrannter Magnesia das Ammoniak in $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure über. Durch Zurücktitrieren mit $\frac{1}{2}$ Normalkalilauge erhält man die vom Ammoniak verbrauchte Menge Säure und kann daraus den Saccharinstickstoff berechnen. 1 Proz. Ammoniakstickstoff entspricht 13,04 Proz. Saccharin. Den Gesamtstickstoff bestimmt man, indem man 1 g Saccharin mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,5 g Quecksilber im Kjeldahlschen Kolben 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Mischung in einem Literkolben auf 250 ccm verdünnt und nach Zugabe von überschüssiger (N-freier) Natron- oder Kalilauge und etwa 3 g (N-freiem) Zinkstaub das Ammoniak durch einstündiges Kochen überdestilliert und in 20 ccm $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure auffängt. Aus der Differenz, welche die beiden angegebenen Stickstoffbestimmungen ergeben,

läßt sich der Gehalt an Parasäure feststellen (Hefelmann, Pharm. Ztg. 41, 379). Grünhut macht darauf aufmerksam, daß manche Saccharinsorten geringe Mengen Ammoniumverbindungen (er fand bis zu 0,046 Proz. Ammoniakstickstoff) enthalten, und daß in solchen Fällen dieser Umstand in Rechnung zu bringen ist, indem man die Ammonverbindungen im nicht aufgeschlossenen Saccharin quantitativ bestimmt.

H. Langbein (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 494; 1896) hat gefunden und durch Versuche bestätigt, daß sich der Gehalt von Parasäure im Saccharin leicht durch die Verbrennungswärme bestimmen läßt. Die Resultate dieser Methode sind sehr gute. Hierauf soll an dieser Stelle nur verwiesen werden.

Salicylsäure.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{C}OOH$. Molek.-Gew. 138,05.

Salicylsäure kommt in weißen, geruchlosen Nadeln oder als Pulver in den Handel. Sie schmilzt bei etwa 157°, löst sich in etwa 445 Teilen Wasser von 15°, in 15 Teilen siedendem Wasser, in 2 Teilen Alkohol oder Äther, leicht in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auch in verschiedenen Salzlösungen ist sie löslich, wie z. B. in Ammoniumacetat, Ammoniumcitrat, Natriumphosphat, Borax usw., ferner in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit sowie in Glycerin, fetten und ätherischen Ölen.

Die wäßrige Lösung der Salicylsäure wird durch Eisenchlorid dauernd violett und durch Kupfersulfat grün gefärbt. Freie Mineralsäuren oder Alkalien verhindern oder beeinträchtigen diese Farbenreaktion (Identitätsreaktionen vgl. Mercks Reag.-Verz. 1908, 300, Schultz, Pharm. Zentralh. 37, 455. Unterscheidungsreaktion der Salicylsäure von Phenol und Resorcin: Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 712; 1889).

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen muß Salicylsäure bis auf einen sehr geringen Rückstand flüchtig sein; der Glührückstand darf nicht mehr als 0,1 Proz. betragen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung 1 : 10 darf nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Fremde organische Stoffe: Salicylsäure darf beim Erhitzen nicht verkohlen. 1 g Salicylsäure muß sich in 5 ccm Schwefelsäure fast ohne Färbung auflösen. Löst man 0,5 g in absolutem Alkohol, so muß nach dem Verdunsten des letzteren eine vollkommen farblose Krystallmasse hinterbleiben. Die gebildeten Krystalle dürfen an den Spitzen nicht gelb gefärbt sein.

Phenol und Salol: 5 g Salicylsäure löst man in 100 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 5), wobei bei Abwesenheit von Salol eine völlig klare Lösung entstehen muß. Diese Lösung schüttelt man mit 30 ccm Äther aus. Die abgehobene Ätherschicht wird nochmals mit 30 ccm Wasser ausgeschüttelt und dann auf einem Uhrglase ohne Anwendung von Wärme verdunstet. Der eventuell verbleibende Rückstand darf nicht nach Phenol riechen. Er wird in einigen Tropfen Alkohol gelöst und zum

langsamen Verdunsten beiseite gestellt, wobei Salol auskrystallisiert, das an seinem Schmelzpunkt 42—43° erkannt werden kann. Um Spuren von Phenol nachzuweisen, verfährt man folgendermaßen: Man verreibt 0,25 g Salicylsäure mit 5 ccm Wasser, gibt 2 Tropfen 2 proz. alkoholischer Furfurollösung zu und läßt dann 2—3 ccm konzentr. Schwefelsäure an der Gefäßwandung langsam zufließen. Minimale Mengen Phenol bewirken an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten zunächst eine gelbe, dann tiefblaue bzw. violettblaue Färbung. (Carletti, Pharm. Ztg. **1907**, 1013 und **1908**, 192.)

Anmerkung: Bei folgenden, eventuell vorkommenden Verunreinigungen der Salicylsäure wird wegen der Ausführlichkeit der Untersuchungsmethoden auf die Originalabhandlungen verwiesen:

Kresotinsäuren, p-Oxybenzoesäure, Oxyphtalsäure: Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 476; 1890 oder Pharm. Ztg. **34**, 327.

Homologe der Salicylsäure: Pharm. Zentralh. 29, 635.

Verunreinigungen der für physiologische Zwecke verwendeten Salicylsäure: Pharm. Zentralh. **32**, 92.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g bei 50—60° getrockneter Salicylsäure mit 90 proz. Alkohol zu 100 ccm. Davon titriert man 10 ccm unter Zugabe von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge bis zur Rosafärbung. 1 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge entspricht 0,01380 g Salicylsäure, oder 1 g Salicylsäure verbraucht 72.4 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge. Kleine Differenzen bei der Titration sind, wenn die qualitative Untersuchung auf Anwesenheit von unorganischen Stoffen, von Phenol und Salol negativ ausgefallen ist, auf einen Gehalt von homologen Säuren oder Kresotinsäuren zurückzuführen, auf welche in diesem Falle eigens zu prüfen ist.

Nach Messinger und Vortmann läßt sich die Salicylsäure auch jodometrisch bestimmen, und zwar auch bei Anwesenheit von Benzoesäure (Ber. **23**, 2755; 1890).

Salol.

$C_6H_4 . OH . COOC_6H_5$. Molek.-Gew. 214,08.

Salol (Phenylester der Salicylsäure) besteht aus farblosen, rhombischen Tafeln, die einen schwach aromatischen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 42—43°, löst sich in 10 Teilen Alkohol und 0,3 Teilen Äther, ist aber in Wasser fast unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Salols wird durch verdünnte Eisenchloridlösung violett gefärbt. Löst man etwa 0,5 g Salol in heißer Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, so scheidet sich Salicylsäure aus, und es tritt ein Geruch nach Phenol auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Freie Säure: Streut man gepulvertes Salol auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier, so darf letzteres nicht gerötet werden.

Salicylsäure: In ein Reagenzglas gibt man etwas 10 proz. Ferrosulfatlösung und schichtet darüber eine Lösung von 0,1 g Salol in 5 ccm Äther. Bei Anwesenheit von Spuren Salicylsäure entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit ein violetter Ring.

Fremde organische und anorganische Stoffe wie Salicylsäure, Phenolnatrium, Natriumsalicylat, Chlornatrium und Natriumsulfat oder -phosphat: 0.5 g Salol dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0.5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

2 g Salol schüttelt man mit 100 ccm Wasser und filtriert. Das Filtrat darf weder durch verdünnte Eisenchloridlösung noch durch Silbernitrat- oder Baryumchloridlösung verändert werden.

Santonin.

$C_{15}H_{18}O_3$. Molek.-Gew. 246.14.

Santonin besteht aus farblosen, geruchlosen, bitter schmeckenden, glänzenden, rhombischen Täfelchen, die bei 170° schmelzen. Es löst sich in etwa 5000 Teilen Wasser von 15°, in 250 Teilen siedendem Wasser, in 44 Teilen Alkohol von 15°, in 3 Teilen siedendem Alkohol und in 4 Teilen Chloroform; ferner in 125 Teilen Äther, in konzentrierten Säuren, in fetten und ätherischen Ölen, in ätzenden und kohlensauren Alkalien, fast gar nicht in Petroläther.

Schüttelt man 0.1 g Santonin mit einer kalten Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser, so darf keine Färbung eintreten; erhitzt man diese Mischung bis nahe zum Sieden und setzt einige Tropfen Eisenchlorid zu, so entsteht eine violette Färbung. (Identitätsreaktionen vgl. Mercks Reag.-Verz. 1908, 300.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Santonin darf beim Verbrennen höchstens 0.5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: Mit Schwefelsäure oder Salpetersäure durchfeuchtet, darf sich Santonin nicht sofort färben.

Freie Säuren: Eine heiße Lösung von 1 g Santonin in 10 ccm Alkohol muß neutral reagieren.

Auf Citronensäure, die als Verfälschung des Santonins vorkommen soll, prüft man in der folgenden Weise: Ist durch die vorhergenannte Reaktion die Anwesenheit einer Säure bewiesen, so bringt man 0,2 g des Präparates auf einem Uhrglas in den Trockenschrank, woselbst man es eine Viertelstunde einer konstanten Temperatur von 115° aussetzt. Ist das Santonin mit Citronensäure verfälscht, so findet man nach dieser Zeit eine gelb gefärbte, vollständig geschmolzene Masse. (Bollett. chim. farm. 1908, 7.)

Schwefelkohlenstoff.

CS_2. Molek.-Gew. 76,14.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, klare, neutrale, leicht entzündbare Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.270—1.272 und dem Siedepunkt 46—47°. (Das Deutsche Arzneibuch verlangt den Siedepunkt 46°.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Reiner Schwefelkohlenstoff ist meist nur durch Schwefel verunreinigt, der aber in geringen Spuren auch in den reinsten Handelssorten fast immer zu finden ist. Verdunstet man

50 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade, so darf nur eine Spur Schwefel zurückbleiben. Schüttelt man Schwefelkohlenstoff mit Blei carbonat, so darf letzteres nicht gebräunt werden.

Schwefelsäure und schweflige Säure: Schüttelt man 10 ccm Schwefelkohlenstoff mit 5 ccm Wasser, so darf blaues Lackmuspapier durch letzteres weder gerötet noch entfärbt werden.

Quantitative Bestimmung. Eine quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs ist für gewöhnlich nicht nötig, wenn er den oben angegebenen Anforderungen entspricht. Wenn aber eine Analyse für nötig erachtet wird, so verfährt man nach den Angaben von Luck (Zeitschr. f. analyt. Chem. **11**, 410; 1872), A. W. Hofmann (Zeitschr. f. analyt. Chem. **20**, 125; 1881), E. A. Grete (Zeitschr. f. analyt. Chem. **21**, 133; 1882 oder Liebigs Annalen **190**, 211) und J. Macagno (Zeitschr. f. analyt. Chem. **21**. 133; 1882 oder Gaz. chimic. ital. **10**. 485), indem man eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholische Kalilauge gibt, nach kurzer Einwirkung mit Essigsäure ansäuert und mit Kupfersulfat das fast unlösliche xanthogensaure Kupferoxydul (gelber krystallinischer Niederschlag) ausfällt. Das Kupfer läßt sich titrimetrisch nach Grete und Macagno bestimmen oder als Kupferoxyd zur Wägung bringen. Aus den erhaltenen Werten läßt sich der Schwefelkohlenstoff berechnen, da einem Äquivalent Kupfer zwei Äquivalente Schwefelkohlenstoff entsprechen. Eine titrimetrische Bestimmung ist auch in der Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 75; 1899 beschrieben. (Weiteres über Bestimmung von Schwefelkohlenstoff vgl. unter Gasfabrikation S. 292 und 415.)

Strychnin.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$. Molek.-Gew. 334,20.

Strychnin kommt als weißes, krystallinisches Pulver oder in farblosen, rhombischen Krystallen in den Handel. die bei 266° schmelzen. Es löst sich in 6600 Teilen kaltem und in 2500 Teilen siedendem Wasser, in 160 Teilen kaltem und 12 Teilen siedendem 90 proz. Alkohol in 6 Teilen Chloroform, schwer in Äther. Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff; fast unlöslich ist es in absolutem Äther und absolutem Alkohol. Es verbrennt unter Verkohlung. (Identitätsreaktionen vgl. Mercks Reag.-Verz. **1908**, 301.)

Prüfung wie bei Strychninnitrat.

Strychninnitrat.

$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Molek.-Gew. 397,21.

Strychninnitrat bildet farb- und geruchlose Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Es löst sich in 90 Teilen Wasser und 70 Teilen 90 proz. Alkohol, fast unlöslich ist es in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Gibt man zur wäßrigen Lösung des Strychninnitrats Kaliumdichromatlösung, so scheiden sich rotgelbe Krystalle ab, die, in Schwefelsäure gegeben, vorübergehend blauviolett gefärbt werden.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Strychninnitrat darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Chlorid und Sulfat: Die wäßrige Lösung (1 : 100) darf weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden.

Brucin: Mit Salpetersäure verrieben, darf sich Strychninnitrat nur gelb, aber nicht rötlich färben.

Organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muß sich Strychninnitrat ohne Färbung und ohne Verkohlung auflösen.

Strychninnitrat läßt sich unter den bei Chininhydrochlorid angegebenen Bedingungen maßanalytisch bestimmen. 1 ccm $^1/_5$ N.-Kalilauge entspricht 0,07944 g Strychninnitrat.

Die freie Base kann in derselben Weise wie Morphin (siehe dieses!) titrimetrisch bestimmt werden, eventuell auch in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Lackmoid. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure = 0,03342 g Strychnin.

Sulfanilsäure.

$$C_6H_4 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{4}{S}O_3H + 2\,H_2O. \quad \text{Molek.-Gew. } 209{,}17.$$

Die Sulfanilsäure besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern beim Erhitzen auf 280—300° verkohlen. Die Sulfanilsäure löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa in 150 Teilen), leichter in heißem Wasser; in Alkohol, Äther und Benzol ist sie unlöslich.

Löst man einige Kryställchen Sulfanilsäure in 50 ccm Wasser und gibt ebensoviel Naphthylaminsulfat zu, so entsteht auf Zusatz von einem Tropfen wäßriger Natriumnitritlösung eine kirschrote Färbung, die sehr bald in gelbrot übergeht, unter Ausscheidung eines braunroten Niederschlages.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfanilsäure dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure (Anilinsulfat): Eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch einige Tropfen Chlorbaryumlösung nicht verändert werden.

Salzsäure (Anilinchlorid): Schüttelt man 1 g Sulfanilsäure mit 20 ccm Wasser und filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Anilinsalze: Erwärmt man 1 g Sulfanilsäure mit 10 ccm Natronlauge und gibt etwas Chloroform zu, so darf kein Geruch nach Isonitril auftreten. Man löst 3 g Sulfanilsäure in 10 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge unter gelindem Erwärmen auf, läßt erkalten und schüttelt mit 25 ccm Äther aus. Hierauf läßt man ¼ Stunde zum Absetzen in einem Scheidetrichter stehen, läßt die wäßrige Lösung abfließen und filtriert den Äther durch ein trockenes Filter. Ferner gibt man in eine 200 ccm fassende Glasstöpselflasche 75 ccm Wasser,

25 ccm Äther, einige Tropfen Jodeosinlösung und soviel $^1/_{10}$ N.-Salzsäure (etwa 1—3 Tropfen), bis nach kräftigem Umschütteln die wäßrige Schicht gerade farblos geworden ist. Jetzt gibt man den zur Ausschüttelung der alkalischen Sulfanilsäurelösung verwendeten Äther zu und schüttelt kräftig durch. Die wäßrige Schicht darf dabei nur eine sehr geringe Rosafärbung annehmen und muß nach Zugabe von 1 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und erneutem Schütteln vollkommen farblos werden.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Sulfanilsäure in 10 ccm Normal-Natronlauge und etwas Wasser und titriert mit Normal-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtalein. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten Normal-Natronlauge entspricht 0,2092 g Sulfanilsäure. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Sulfanilsäure leicht verwittert, und daß man infolgedessen entsprechend zu hohe Resultate finden kann.

Sulfonal.

$$(CH_3)_2C{<}^{SO_2C_2H_5}_{SO_2C_2H_5}.$$ Molek.-Gew. 228,27.

Sulfonal bildet farblose, geschmack- und geruchlose, prismatische Krystalle, die bei 125—126° schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich in 15 Teilen siedendem Wasser und in 500 Teilen Wasser von 15°, in 2 Teilen siedendem und in 65 Teilen Alkohol von 15° und in etwa 135 Teilen Äther. Die Lösungen von Sulfonal sind neutral. Erhitzt man Sulfonal mit Holzkohlepulver, so tritt ein Geruch nach Merkaptan auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfonal dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Gepulvertes Sulfonal, auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier gebracht, darf letzteres nicht röten.

Schwefelsäure und Salzsäure: Man löst 1 g Sulfonal in 50 ccm siedendem Wasser, läßt erkalten und filtriert. Die eine Hälfte des Filtrates versetzt man mit Chlorbaryumlösung, die andere mit Silbernitratlösung. In beiden Fällen darf die Lösung keine Trübung oder Veränderung zeigen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Sulfonal, mit 10 ccm Schwefelsäure übergossen, darf sich nicht färben.

Merkaptol und oxydierbare Stoffe: Kocht man 1 g Sulfonal mit 50 ccm Wasser, so darf kein knoblauchartiger Geruch auftreten. Nach dem Erkalten und Filtrieren dieser Lösung dürfen 10 ccm derselben nach Zugabe von einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht sofort farblos werden.

Anmerkung: Für den Nachweis des Sulfonals in Trional und Tetronal kann die verschiedene Löslichkeit der genannten Präparate verwendet

werden. Es lösen sich nämlich in 10 ccm Äther von 15° 0,5 g Trional und 1 g Tetronal, hingegen kaum 0,07 g Sulfonal. (Journ. Pharm. Chim. 25. 483; 1907.)

Tannin.

Acidum tannicum. $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O$. Molek.-Gew. 358,11.

Tannin kommt als ein gelbliches Pulver oder als krystallähnliche Schuppen in den Handel. Es soll nur einen schwachen Geruch besitzen und sich in Wasser und Alkohol vollkommen klar auflösen. Es löst sich in 1 Teil Wasser, 2 Teilen Alkohol, 8 Teilen Glycerin und in Essigäther, schwer in Äther (je nach dem Alkoholgehalt des letzteren), fast gar nicht in Chloroform, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Alkoholische und wäßrige Tanninlösungen drehen rechts. (Identitätsreaktionen des Tannins vgl. Mercks Reag.-Verz. **1908**, 294.) Nach Procter (Pharm. Journ. Transact. **1889**, 351) lösen sich:

in	100	Teilen	kaltem Wasser	253	Teile trockenes Tannin
-	100	-	heißem Wasser	300	- - -
-	100	-	absolut. Alkohol	120	- - -
-	100	-	Chloroform	0,007	- - -
-	100	-	Benzol noch weniger		

in Salzlösungen nur Spuren.

Die wäßrige Lösung des Tannins wird durch Eisenchlorid blau schwarz gefällt; auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet der Niederschlag wieder. Verdünnte Lösungen werden nur blauschwarz gefärbt. Lösungen von Brechweinstein, Alkaloiden, Eiweiß und Leim werden durch Tannin gefällt. Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe unter Gallussäure.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen soll Tannin nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, der nicht über 0,15 Proz. betragen darf. Auch die reinsten Sorten des Handels haben einen durchschnittlichen Aschengehalt von 0,1 Proz., der hauptsächlich aus Zinkoxyd besteht. Das Verlangen des Deutschen Arzneibuches IV, daß kein wägbarer Rückstand bleiben soll, erfüllt kein Handelsprodukt. Das Deutsche Arzneibuch V, verlangt, daß 4 g Tannin beim Verbrennen höchstens 5 Milligramm Asche liefern. Diese, in 2 ccm Essigsäure und 8 ccm Wasser gelöst, muß eine Flüssigkeit geben, die durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr als schwach opalisierend getrübt wird.

Zucker, Dextrin, Extraktivstoffe: Mischt man 10 ccm einer Tanninlösung (10 + 50) mit 10 ccm Alkohol (90 proz.), so muß dieselbe klar bleiben; auch auf weiteren Zusatz von 5 ccm Äther darf keine Trübung entstehen.

Gallussäure: Auch das reinste Tannin enthält Spuren von Gallussäure, die an der Rotfärbung der Tanninlösung mit Cyankaliumlösung erkannt werden können. Größere Mengen von Gallussäure lassen sich nach dem bei Gallussäure angegebenen Verfahren quantitativ bestimmen.

Wassergehalt: Trocknet man 1 g Tannin bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so soll der Trockenrückstand nicht weniger als 0,88 g betragen, einem Maximalgehalt von 12 Proz. Wasser entsprechend.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Tannins kann nach der unter Gallussäure angegebenen Methode ausgeführt werden oder nach dem Verfahren von Löwenthal-Schröder oder aus dem spez. Gewicht der Lösung nach Hammer. Vgl. unter Gerbstoffe, Prof. C. Councler im IV. Bande dieses Werkes.

Tetrachlorkohlenstoff.

CCl_4. Molek. Gew. 153.84.

Tetrachlorkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die mit absolutem Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen in jedem Verhältnis mischbar ist. Er besitzt das spez. Gew. 1,604 und siedet bei 76—77°.

Prüfung auf Verunreinigungen. Nicht flüchtige Stoffe: Verdampft man 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade, so darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

Chlor: Schüttelt man 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 5 ccm Jodzinkstärkelösung, so darf keine Blaufärbung auftreten.

Salzsäure: Man schüttelt 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 10 ccm Wasser. Das abgehobene Wasser darf nicht sauer reagieren und durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Organische Verunreinigungen: Schüttelt man 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 15 ccm konz. Schwefelsäure in einem vorher mit Schwefelsäure gespülten Glasstöpselglase während einer Stunde häufig um, so darf sich die Schwefelsäure nicht färben.

Aldehyd: Werden 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 10 ccm Kalilauge (1,3) unter häufigem Umschütteln ungefähr eine Minute lang erwärmt, so darf weder Gelb- noch Braunfärbung der Kalilauge eintreten.

Schwefelkohlenstoff: Man mischt 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm absolutem Alkohol. Nach einstündigem Stehen gibt man 5 ccm verdünnte Essigsäure (1,040 bis 1,042) und Kupfersulfatlösung zu. Innerhalb von 2 Stunden darf sich keine gelbe Abscheidung bilden. — Etwa vorhandener Schwefelkohlenstoff läßt sich auf jodometrischem Wege quantitativ bestimmen. Die Methode beruht auf der Überführung des Schwefelkohlenstoffs in Xanthogensäure mittels alkoholischer Kalilauge, Abscheidung derselben durch Essigsäure und Titration mit Jodlösung. Zu diesem Zweck gibt man in einen Glaskolben von geeigneter Größe 25 ccm alkoholische Kalilauge, verschließt lose mit einem Korkstopfen und tariert. Aus einer Pipette läßt man dann ca. 1 ccm des zu prüfenden Tetrachlorkohlenstoffs zufließen und stellt das Gewicht desselben genau fest. Nach 5 Minuten versetzt man die Mischung mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion (Entfärbung von Phenolphtalein), kühlt gut ab und fügt festes Natriumbicarbonat im Über-

schuß zu. Die milchig getrübte Mischung wird nach Zusatz von Stärkelösung mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titriert. 1 Molekül Xanthogensäure entspricht 1 Atom Jod nach der Umsetzungsgleichung:

$$2\,C_3H_6OS_2 + J_2 = 2\,C_3H_5OS_2 + 2\,HJ.$$

(Journ. Soc. Chem. Ind, 28, 229; 1909.)

(Über die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in Tetrachlorkohlenstoff vgl. auch Chem Ztg. 21, 487, 510; 1897, ferner Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1413; 1909, oder Chem. Ztg. 33, Rep. 257; 1909.)

Theobromin.

$C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$. Molek.-Gew. 180,10.

Theobromin ist ein weißes, krystallinisches Pulver, ohne Geruch und von bitterem Geschmack, welches bei ungefähr 290° zum größten Teil unzersetzt sublimiert, ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in zirka 1600 Teilen kaltem und in 150 Teilen siedendem Wasser, in etwa 4000 Teilen kaltem und 400 Teilen siedendem absolutem Alkohol sowie in 100 Teilen siedendem Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Theobromin löst sich in Säuren und verdünnten Alkalien.

Dampft man Theobromin mit Chlorwasser auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen rötlichgelben Rückstand, der sich mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit purpurrot färbt. Zur Unterscheidung von Koffein gibt Gérard (Journ. Pharm. Chim. 1906, 476) folgende Reaktion an. Man versetzt eine Mischung von 0,05 g Theobromin, 3 ccm Wasser und 6 ccm Natronlauge mit 1 ccm einer 10 proz. Silbernitratlösung, erwärmt auf 60° und läßt die so entstandene klare Lösung erkalten. Hierbei erstarrt die Mischung zu einer durchsichtigen Gallerte. Koffein gibt diese Reaktion nicht.

Prüfung auf Verunreinigungen. Theobromin soll in Schwefelsäure, in Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit ohne Färbung löslich sein. Die kalt gesättigte, wäßrige Lösung darf durch Jodlösung nicht gefällt werden.

Koffein: Wird 0,1 g Theobromin mit 10 ccm Chloroform während einer Stunde wiederholt geschüttelt und die Flüssigkeit sodann filtriert, so dürfen 3 ccm des Filtrates, aus dem Wasserbad verdunstet, höchstens 0,001 g Rückstand hinterlassen.

Wasser und anorganische Verunreinigungen: 1 g Theobromin darf beim Trocknen bei 100° kaum an Gewicht verlieren und soll sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand (0,5 Milligramm) zu hinterlassen.

In der Medizin werden zumeist an Stelle des reinen Theobromins die Doppelsalze Theobromin-Natriumacetat, Theobromin-Natriumbenzoat und Theobromin-Natriumsalicylat angewandt. Diese Präparate, von denen das letztgenannte das wichtigste ist, sind in Wasser außerordentlich leicht löslich, die Lösungen werden aber unter dem Einfluß der Kohlensäure der Luft getrübt, da Säuren freies Theobromin abscheiden.

Theobromin-Natriumsalicylat.

Gehalt an Theobromin annähernd 45 Proz. Es stellt ein weißes, geruchloses, süßsalzig, zugleich etwas laugenhaft schmeckendes Pulver dar, das sich in der gleichen Gewichtsmenge Wasser löst. Die wäßrige Lösung bläut Lackmuspapier und wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Salzsäure sowohl Salicylsäure als auch nach einiger Zeit Theobromin als weißer Niederschlag abgeschieden, der durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak wieder vollständig gelöst wird.

Prüfung auf Verunreinigungen. Natriumcarbonat, Zersetzungsprodukte: Theobromin-Natriumsalicylat soll sich in Schwefelsäure ohne Aufbrausen und ohne Färbung lösen.

Koffein: Wird die Lösung von 1 g Theobrominnatriumsalicylat in 10 ccm Natronlauge mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt, so darf der Verdunstungsrückstand des Chloroforms höchstens 0,005 g betragen.

Wasser: Das Präparat darf bei einstündigem Trocknen bei 100° höchstens 10 Proz. an Gewicht verlieren. (Deutsch. Arzneibuch V.)

Quantitative Bestimmung. Freies Ätznatron: Wird 1 g des wasserfreien bzw. auf wasserfreie Substanz berechneten Salzes in etwa 100 ccm ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gelöst, so sollen nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtalein höchstens 2,5 ccm Normalsäure zur Neutralisation verbraucht werden.

Gebundenes Ätznatron: Dieselbe Menge, in etwa 400 ccm Wasser gelöst, soll nach Zugabe von Methylorange höchstens 2,9 ccm Normalsäure verbrauchen.

Natriumsalicylat: Wird 1 g des wasserfreien Salzes in etwas Wasser gelöst, mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Salicylsäure mit Äther vollständig ausgeschüttelt, die gesammelte Äthermenge abgedampft und der Rückstand in neutralisiertem Alkohol und etwas Wasser gelöst, so sollen bei Verwendung von Phenolphtalein als Indikator 26,5—27,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zur Neutralisation verbraucht werden (entsprechend einem Gehalt von 42—44 Proz. Natriumsalicylat). (Vgl. Frey, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Ver. 1909, 434.)

Theobromin: 2 g Theobrominnatriumsalicylat werden in einem Porzellanschälchen in 10 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Diese Lösung wird mit etwa 5 ccm oder so viel Normal-Salzsäure versetzt, daß Lackmuspapier kaum merklich gerötet wird. Hierauf wird ein Tropfen verdünnte Ammoniakflüssigkeit zugefügt und die jetzt sehr schwach alkalische Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird sodann auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser gebracht. Filter und Niederschlag viermal mit je 5 ccm kaltem Wasser gewaschen, der Niederschlag im Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Sein Gewicht soll mindestens 0,8 g betragen. Diese Methode (des Deutschen Arzneibuches) gibt keine absoluten, sondern nur Ver-

gleichswerte, da ein Teil des Theobromins in der Mutterlauge gelöst bleibt. Man muß zu der nach dieser Methode gefundenen Theobrominmenge, erhalten aus 2 g Theobrominnatriumsalicylat, im Durchschnitt 0,08 g Theobromin addieren, um den annähernd richtigen Gehalt zu bekommen. Eine Methode, die auf 0,1 Proz. genaue Resultate liefern soll und dabei kaum mehr Zeit beansprucht als die vorhergehende Methode, gibt E. Anneler, Pharm. Ztg. 1910, 205 an. Nach dieser wird 1 g Theobrominnatriumsalicylat in einem kleinen Scheidetrichter in zirka 10 ccm Wasser gelöst, durch Zusatz von 3 ccm Salzsäure (10 proz.) Theobromin und Salicylsäure ausgefällt und die Flüssigkeit nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung und konzentr. Baryumhydroxydlösung (bis zur Rotfärbung) mit einer 20 proz. Lösung von Phenol in Chloroform dreimal ausgeschüttelt. Man dampft dann auf dem Wasserbade Chloroform und Phenol ab, wobei reines Theobromin hinterbleibt, welches gewogen wird. Über die Bestimmung des Theobromins als Theobrominsilber gewichts- und maßanalytisch, ferner über dessen Trennung von Koffein siehe Kunze, Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, 26; 1894.

Traubenzucker.

$C_6H_{12}O_6$. Molek.-Gew. 180,10.
$C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Molek.-Gew. 198,11.

Der wasserfreie Traubenzucker besteht aus weißen, geruchlosen, kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen oder einem weißen Krystallmehl von süßem Geschmack. Die Süßkraft ist nicht ganz halb so groß als bei Rohrzucker. Der mit Wasser krystallisierende Traubenzucker bildet weiße, körnig-krystallinische Massen. Der wasserfreie Traubenzucker schmilzt bei 146°, der wasserhaltige bei etwa 85°. (Drehung des wasserfreien T.: $(\alpha)_D = 52{,}5$; des wasserhaltigen: $(\alpha)_D = 47{,}7$.) Der sogen. wasserfreie Traubenzucker des Handels enthält gewöhnlich noch geringe Mengen Wasser, die den Schmelzpunkt herabdrücken. Traubenzucker löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol.

Alkalische Kupfer- und Wismutlösungen, ammoniakalische Silberlösung, auch Kupferacetatlösung werden von Traubenzucker beim Erwärmen reduziert. (Reaktionen des Traubenzuckers siehe: Pharm. Zentralh. 35, 50 und Mercks Reag.-Verz. 1908, 294.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 5 g Traubenzucker dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die wäßrige Lösung von Traubenzucker (1 : 10) darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Salzsäure: Dieselbe Lösung darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden oder doch nur eine sehr geringe Opaleszenz aufweisen.

Rohrzucker: 1 g Traubenzucker löst sich bei 15° in 10 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auf; im Laufe einer Viertelstunde darf nur eine weingelbe Färbung entstehen.

Dextrin: 1 g Traubenzucker löse sich ohne Rückstand in 20 ccm siedendem 90 proz. Alkohol. Die wäßrige Lösung des Traubenzuckers (1 : 10) darf auf Zusatz von stark verdünnter Jodlösung nicht rötlich gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung. Den Wassergehalt des Traubenzuckers bestimmt man durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Den Dextringehalt in nicht reinem Traubenzucker bestimmt man indirekt, indem man den Gehalt an Traubenzucker, Wasser und Asche feststellt und den Rest als Dextrin berechnet, oder indem man den Traubenzucker vor und nach der Inversion bestimmt und aus der Differenz das Dextrin berechnet. Quantitative Bestimmung nach Harvey W. Wiley, Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 592; 1883.

Der Gehalt an Traubenzucker läßt sich auf verschiedene Weise ermitteln:

1. durch Polarisation seiner wäßrigen Lösung, siehe Landolt, Ber. 21, 191; 1888 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 203; 1889.

2. aus dem spez. Gew. der wäßrigen Lösung, siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 454; 1883.

3. nach dem Reduktionsverfahren mit Fehlingscher Lösung, indem man in bekannter Weise titrimetrisch verfährt, oder gewichtsanalytisch durch Wägung des Kupferoxyduls. (H. Ost, Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, 645; 1890 vgl. auch unter Stärke, Dextrin etc., Prof. Dr. C. von Eckenbrecher, im IV. Band dieses Werkes.) (B. Haas hat vergleichende Bestimmungen nach der Fehlingschen, Sachsseschen und polarimetrischen Methode ausgeführt: Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 215; 1883) In letzterem Falle kann man sich vorteilhaft der Tabelle von Allihn bedienen. (Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 449; 1883.) Einfacher und sicherer arbeitet mannach dem titrimetrischen Verfahren von E. Riegler (Zeitschr. f. analyt. Chem. 37, 22; 1898).

Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volumen Fehlingscher Lösung vor und der Bestimmung des Kupfers in einem gleichen Volum Fehlingscher Lösung nach der Reduktion vermittelst Traubenzucker, und zwar auf jodometrischem Wege im Sinne der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Man stellt sich eine Kupferlösung (69,28 g krystallisiertes Kupfersulfat im Liter enthaltend) und eine Seignettesalzlösung (346 g Seignettesalz und 100 g Ätznatron im Liter enthaltend) her und macht folgenden Kontrollversuch: In einen 200 ccm fassenden Kolben bringt man 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignettesalzlösung, 100 ccm Wasser und 2 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure, schüttelt gut um, fügt 10 ccm 10 proz. wäßrige Jodkaliumlösung zu und mischt gut. Nach etwa 10 Minuten fügt man etwas Stärkelösung zu und titriert das freie Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat, bis die Blaufärbung verschwindet und die Lösung etwa 5 Minuten lang sich nicht mehr blau färbt. Tritt nach Verlauf von 5 Minuten noch eine Blaufärbung ein, so läßt man sie unberücksichtigt.

Für 1 ccm Thiosulfatlösung sind 0,00635 g Kupfer in Rechnung zu bringen. Sind die Lösungen richtig hergestellt, so werden 10 ccm Kupferlösung 27,8 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen; demnach ist die Kupfermenge = 27,8 × 0,00635 = 0,1765 g. Wenn mehr oder weniger als 27,8 ccm verbraucht wurden, so ist das entsprechende Volumen an Stelle von 27,8 als Faktor zu setzen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung bringt man in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignettesalzlösung, 30 ccm Wasser, erhitzt die Mischung zum Sieden und läßt 10 ccm einer höchstens 1 proz. Traubenzuckerlösung zufließen. Man erhält die Mischung noch einige Zeit im Sieden, läßt alsdann den Niederschlag absetzen, filtriert (mit Hilfe der Saugpumpe) durch ein Asbestfilter und wäscht mit etwa 80 ccm Wasser nach. Das Filtrat gibt man in einen 200 ccm fassenden Kolben, gibt 2 ccm Schwefelsäure zu, alsdann 10 ccm Jodkaliumlösung und nach 10 Minuten etwas Stärkelösung, worauf man wie oben mit Thiosulfatlösung titriert. Ist V die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, so ist die Kupfermenge, welche durch den angewondeten Zucker reduziert wurde = (27,8 — V) . 0,00635. Aus der Tabelle von Allihn entnimmt man die Zuckermenge, welche der gefundenen Kupfermenge entspricht. Vgl. Rupp und Lehmann, Archiv der Pharm. 247, 516. Eine neue Methode der Glukosebestimmung wird von Ivar Bang beschrieben. Sie beruht darauf, daß die Glukose mittels eines modifizierten Soldainischen Reagenses oxydiert und der Überschuß der Kupferlösung mit einer KCNS-haltigen Hydroxylaminlösung zurücktitriert wird. Näheres siehe Biochem. Zeitschr. 2, 271; 1907. Berl. klin. Wochenschr. 1907, 216; Mercks Bericht 1907, 145.

Thymol.

$$C_6H_3 . \overset{1}{CH_3} . \overset{3}{OH} . \overset{4}{C_3H_7}.$$ Molek.-Gew. 150,11.

Thymol bildet farblose, hexagonale Krystalle von thymian-ähnlichem Geruche und aromatischem Geschmacke. Es schmilzt bei 50 bis 51°, erstarrt bei 49—50° und siedet bei etwa 230°. In Wasser sinkt es unter, da es in festen Zustande das spez. Gew. 1,028 hat, in geschmolzenem Zustande dagegen ist es leichter als Wasser, so daß es auf letzterem schwimmt. Thymol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther sowie in Natronlauge, dagegen schwer in Wasser (1 : 1000). Löst man 1 Kryställchen Thymol in heißer Kalilauge und gibt einige Topfen Chloroform zu, so färbt sich die Mischung beim Schütteln violett. Löst man 1 g Thymol in 4 g Schwefelsäure und gießt diese Lösung, nachdem man sie 5 Minuten lang gelinde erwärmt hat, in 50 ccm Wasser, gibt alsdann Bleicarbonat im Überschuß zu und läßt bei etwa 40° eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, so erhält man nach dem Filtrieren im Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung. (Thymol wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure

auf etwa 60° rosenrot gefärbt und geht dabei in Thymolsulfosäure über.) Löst man ein Kryställchen Thymol in 1 ccm Eisessig und gibt 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Lösung blaugrün. (Identitätsreaktionen: Zeitschr. f. analyt. Chem. **21**, 576; 1882 **22**, 574; 1883 **29**, 205, 572; 1890.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Thymol darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Die wäßrige und alkoholische Lösung des Thymols darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

Phenol: Die wäßrige Lösung (1 : 1000) darf auf Zusatz von Bromwasser nur milchig getrübt werden, aber keinen krystallinischen Niederschlag geben. Dieselbe Lösung darf durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung. Nach Messinger und Vortmann Ber. **23**, 2753; 1890 Journ. f. prakt. Chem. **1900**, 237) kan nman Thymol in folgender Weise schnell und bequem titrimetrisch bestimmen:

Man löst 2,5 g Thymol in 25 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,17) und verdünnt im Meßkolben mit Wasser zu 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung gibt man in einen 250 ccm fassenden Meßkolben und läßt unter Umschwenken 100 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zufließen, wobei ein braunroter Niederschlag entsteht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure füllt man bis zur Marke auf, filtriert und titriert das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung berechnet man die für 1 g Thymol nötige Menge Jod und multipliziert diese Zahl mit 29,561, um den Prozentgehalt des untersuchten Präparates an Thymol zu erfahren.

Vanillin.

Methylprotokatechualdehyd $C_6H_3 . \overset{1}{C}OH . \overset{3}{O}CH_3 . \overset{4}{O}H$.

Molek.-Gew. 152,06.

Das künstlich dargestellte Vanillin ist dem aus Vanille gewonnenen in allen Eigenschaften vollkommen gleich. Es kommt in farblosen bis schwach gelblich gefärbten Nadeln in den Handel, welche vanilleartig riechen. Es schmilzt bei 81—82° und siedet bei 285°. (Vollkommen reines Vanillin schmilzt bei 83°; Welmans, Pharm. Ztg. **43**, 634.) Vanillin löst sich in 100 Teilen Wasser von 15° und in 20 Teilen siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die kaltgesättigte Lösung in Wasser wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erwärmen dieser Mischung tritt eine bräunliche Färbung ein, und es scheiden sich feine Nadeln (Dehydrodivanillin) aus. Löst man 0,1 g Vanillin und 0,2 g Pyrogallol in 5 ccm Alkohol und gibt 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu, so färbt sich die Mischung intensiv rot. — Farbenreaktionen: Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 247, 251; 1889; **33**, 469; 1894; **36**, 775; 1897. Mercks Reag.-Verz. 1908, 302.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Verbrennt man 1 g Vanillin, so darf nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand bleiben.

Fremde organische Stoffe (Zucker, teerartige Substanzen): 0,1 g Vanillin löst sich in 20 ccm Schwefelsäure mit weingelber Farbe auf; eine Bräunung oder Verkohlung darf nicht stattfinden.

Cumarin läßt sich in Vanillin durch Schmelzen mit Kali nachweisen, wobei Salicylsäure und Essigsäure entstehen, die sich leicht identifizieren lassen. Aus Vanillin entsteht bei gleicher Behandlung Protokatechusäure.

Einfacher verfährt man nach Heß und Prescott (Pharm. Review 17, 7): Durch eine ätherische Vanillinlösung leitet man trockenes Ammoniakgas, wobei die Aldehydammoniakverbindung des Vanillins ausfällt. Durch Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit wird dann alles Vanillin der ätherischen Lösung entzogen, während Cumarin im Äther gelöst bleibt und nach dem Verdunsten desselben daran erkannt werden kann, daß der verbleibende Rückstand nach dem Trocknen einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Cumarin schmilzt bei 67°.

Acetanilid und Benzoesäure, welche im Handelsvanillin ev. als Verfälschung vorkommen können, lassen sich durch ihre Identitätsreaktionen nachweisen.

Quantitative Bestimmung. Durch die quantitative Bestimmung läßt sich die Reinheit des Vanillins mitkontrollieren. Nach Welmans verbraucht 1 g Vanillin 0,3684 g Ätzkali oder 6,58 Normal-Kalilauge, so daß sich Vanillin leicht titrimetrisch bestimmen läßt:

1 g Vanillin löst man in 25 ccm Alkohol und 25 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge und titriert nach Zusatz von Phenolphtalein den Überschuß der Kalilauge mit ½ N.-Salzsäure zurück. Die Anzahl der verbrauchten ccm Kalilauge multipliziert man mit 0,07604, um die Menge des im untersuchten Material enthaltenen Vanillins zu erhalten.

Die kolorimetrische Methode von Frank X. Moerk (Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 242; 1893) liefert nur annähernde Werte; sie beruht auf der blaugrünen Färbung, die in mit Brom versetzter Vanillinlösung durch Eisenvitriol erhalten wird.

Die Methode von Hanus beruht auf der Abscheidung des Vanillins mit dem Hydrazid der m-Nitrobenzoesäure als Vanillin-m-nitrobenzhydrazin. Sie ist bei Gegenwart von anderen Aldehyden unbrauchbar. Benzoesäure und Salicylsäure beeinflussen die quantitative Abscheidung nicht. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1905. 585 oder Chem.-Ztg. 30. Rep. 6; 1906.)

Bestimmung von Vanillin, Acetanilid und Kumarin in Vanille siehe Chem. Zentralbl. 1905, II, 518.

Zimtsäure.

C_6H_5 . CH : CH . COOH. Molek.-Gew. 148,06.

Die Zimtsäure besteht aus farblosen, fast geruchlosen Nadeln oder rhombischen Prismen, die bei 133° schmelzen und bei 300° unter teil-

weiser Zersetzung sieden. Sie löst sich in etwa 3500 Teilen kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, in 4,5 Teilen Alkohol, 17 Teilen Chloroform und 110 Teilen Schwefelkohlenstoff. Erwärmt man 0,1 g Zimtsäure im Wasserbade mit 20 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so tritt ein Geruch nach Benzaldehyd auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Zimtsäure darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Milligramm Rückstand geben.

Schwefelsäure und Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Zimtsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf weder durch Baryumnitratlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Fremde organische oder harzige Stoffe: 1 g Zimtsäure löst sich in heißer Schwefelsäure höchstens mit weingelber, nicht aber mit brauner Farbe auf.

Benzoesäure: Schüttelt man 1 g Zimtsäure mit 100 ccm Wasser während einer Stunde bei 20° öfter gut durch und filtriert, so dürfen 50 ccm des Filtrates nicht mehr als 1,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zur Neutralisation erfordern. (Als Indikator verwendet man Phenolphtalein.) Zimtsäure löst sich bei 20° im Verhältnis 1 : 2400, Benzoesäure 1 : 360. Bei gleicher Behandlung wie oben liefert Benzoesäure ein Filtrat, von dem 50 ccm 11,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge erfordern. Spuren von Benzoesäure lassen sich auf diese Art in der Zimtsäure nicht nachweisen, wohl aber ein Gehalt von über 1 Proz. Eine Zimtsäure, die 1 Proz. Benzoesäure enthält, verbraucht nach obiger Angabe 1,6 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge. Nach de Jong bestimmt man die Benzoesäure neben Zimtsäure, indem man das Gemisch der beiden Säuren in Schwefelkohlenstoff löst, eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zufügt, nach 24 Stunden den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom abdestilliert und die Gewichtszunahme des Rückstandes ermittelt (Chem. Zentralbl. **1910**, I, 479.)

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Zimtsäure in 10 ccm Normal-Natronlauge und etwas Wasser und titriert mit Normal-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. 1 ccm verbrauchter Natronlauge entspricht 0,1481 g Zimtsäure.

Zitronensäure.

$C_6H_8O_7 + H_2O$. Molek.-Gew. 210,08.

Die Zitronensäure besteht aus großen, farblosen, rhombischen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht verwittern, ihr Wasser aber bei 100° vollständig verlieren. An feuchter Luft zerfließt sie oberflächlich. Die krystallisierte Zitronensäure hat keinen festen Schmelzpunkt, da sie schon bei 70—75° zusammensintert, die wasserfreie Säure schmilzt bei 153—154°. Zitronensäure löst sich in 0,55 Teilen Wasser, in 1 Teil Alkohol und in zirka 50 Teilen Äther. Löst man 0,1 g Säure in 1 ccm Wasser und gibt 40—50 ccm Kalkwasser zu (die Lösung muß alkalisch reagieren), so entsteht beim Kochen ein

weißer, flockiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen der Lösung innerhalb 3 Stunden wieder löst.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Zitronensäure darf beim Verbrennen höchstens 0,5 Milligramm Asche hinterlassen.

Calciumcitrat: Die Lösung der Säure (1 : 10) in Wasser darf nach Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammonoxalatlösung nicht verändert werden.

Blei, Kupfer, Eisen: Löst man 5 g Zitronensäure in 10 ccm Wasser und setzt so viel Ammoniakflüssigkeit zu, daß die Lösung nur schwach sauer reagiert, so darf durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung der Lösung hervorgerufen werden.

Schwefelsäure: Die wäßrige Lösung der Säure (1 : 10) darf durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden.

Zucker, Weinsäure, Oxalsäure: Eine Mischung aus 1 g Zitronensäure und 10 ccm Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gereinigten Porzellanmörser bereitet worden ist, darf sich höchstens gelb, aber nicht braun färben, wenn sie in einem Reagenzglase eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt wird.

1 g Zitronensäure, in 2 ccm Wasser gelöst, darf auf Zusatz von 10 Tropfen Kaliumacetatlösung und 5 ccm Alkohol nicht getrübt werden und auch nach längerem Stehen keine krystallinische Ausscheidung erkennen lassen.

Reaktionen auf Weinsäure in Zitronensäure siehe auch Mercks Reag.-Verz. 1908, 302.

Quantitative Bestimmung. 1 g krystallisierte Zitronensäure (mit 1 H_2O) erfordert zur Neutralisation 14,3 ccm Normal-Kalilauge. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,07003 g Zitronensäure. Als Indikator verwendet man Phenolphtalein.

Namenregister.

Sachregister.

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)
in Berlin N und Fürstenwalde.